



Influence d'une oxydation superficielle sur la structure des particules de noir de carbone

Renée C. Goutille

► To cite this version:

Renée C. Goutille. Influence d'une oxydation superficielle sur la structure des particules de noir de carbone. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1965. Français. NNT : . tel-00905255

HAL Id: tel-00905255

<https://theses.hal.science/tel-00905255>

Submitted on 18 Nov 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

présentée

AU CONSERVATOIRE NATIONAL DES ARTS ET METIERS
CENTRE ASSOCIE DE SAINT ETIENNE

pour obtenir

LE DIPLOME D'INGENIEUR C.N.A.M.

mention : PHYSIQUE

par

RENEE GOUTILLE

SUJET : Influence d'une oxydation superficielle
sur la structure des particules de noir
de carbone.

Soutenue le 19 MAI 1965

MM

R.CHATELET

Président

P.FLEURY

L.NELTNER

J.GILBERT

M.TOUREAU

} Examineurs



CONSERVATOIRE NATIONAL DES ARTS ET METIERS

CENTRE ASSOCIE DE SAINT-ETIENNE



CNAM

CHAIRE DE PHYSIQUE -

Professeur

Monsieur CHATELET

Ingénieur civil des Mines

Agrégé de l'Université

Mai 1965

Thèse présentée

par R.C. GOUTILIE

Reçu par

Cette étude a été effectuée au Laboratoire de Chimie-Physique de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.

Je tiens à remercier Monsieur J. GILBERT, Professeur à l'Ecole des Mines et au Centre associé de Saint-Etienne du Conservatoire National des Arts et Métiers, pour les maints conseils et enseignements qu'il m'a prodigués pendant toutes mes études et particulièrement au cours de ce travail.

Je remercie également Monsieur le Professeur J.B DONNET de l'Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse, qui a bien voulu faire réaliser dans son service de Chimie-Physique des clichés au microscope électronique.

Que Monsieur FOMBONNE, Directeur honoraire des houillères du bassin de la Loire, qui m'a donné la possibilité d'utiliser le diffractomètre Philips, trouve ici l'expression de ma reconnaissance.

Mes remerciements vont de même à Monsieur MOREAU, Chef du Centre d'Etudes des poussières, et à Monsieur RICHARD pour la réalisation des enregistrements aux rayons X.

Je remercie également Monsieur J. DE BERLHE, Chef de travaux à l'Ecole des Mines, et tous les membres du laboratoire, en particulier Madame J. MILLA-THEVENET et Mademoiselle M. CUISSET.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur L. NELTNER, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, qui a bien voulu faciliter la réalisation de ce travail.

TABLE DES MATIERES

	<u>Pages</u>
<u>INTRODUCTION</u>	1 - 2
<u>I L'OZONISATION</u>	3 - 16
3.1 Appareillage	3
1.2 Mode opératoire	9
Schémas	15
<u>.II GRANULOMETRIE</u>	17 - 39
2.1 Le microscope électronique	17
2.2 Préparation del'objet	18
2.3 Examen au microscope électronique	21
2.4 Courbes de répartitions granulométriques	23
2.5 Etude expérimentale de la reproductibilité	30
2.6 Résultats	34
Schémas	37
<u>III ETUDE PAR diffraction X</u>	40 - 101
3.1 Rappel : notions théoriques de base	40
3.2 Appareillage mis en oeuvre	51
3.3 Reproductibilité des mesures	62
3.4 Mode opératoire	72
3.5 Interprétation des spectres obtenus	76
3.6 Résultats	86
Schémas	93
<u>IV MODIFICATIONS DE LA SURFACE DES GRAINS</u>	103 - 168
4.1 Technique de la mesure de pH	103
4.2 Technique des mesures de conductivité	114
Schémas	134
4.3 Acidité totale	144
4.4 Résultats	160
Schémas	163
<u>VI CONCLUSION</u>	169 - 171
5.1 Structure du noir ELFO	169
5.2 Influence de l'ozonisation	170

INTRODUCTION

INTRODUCTION

De nombreuses études ont déjà été faites sur le noir de carbone et sur son oxydation soit par l'acide nitrique, soit par l'ozone. Mais les oxydations ont généralement été poussées à un degré tel que la particule était partiellement détruite : la perte de masse atteignait jusqu'à 50 %, la dimension des granulés diminuait sensiblement et le réseau lui-même était nettement modifié.

Le but de notre étude a été de savoir s'il était possible de rendre les particules hydrophiles par oxydation superficielle ménagée tout en en modifiant le moins possible la structure interne.

Or il était difficile de modérer suffisamment l'oxydation d'une poudre en opérant par voie sèche, c'est pourquoi nous avons fait agir un oxydant gazeux, à savoir : l'ozone qui était tout indiqué, en milieu aqueux, les granules de noir étant maintenus en suspension par une agitation mécanique à l'aide d'un vibreur.

Chaque particule étant ainsi recouverte d'une couche lamellaire d'eau lui servant d'écran, se voyait soumise, d'une façon très douce, à l'action de l'ozone.

Notre étude comprend donc les parties suivantes :

- Chapitre 1 : Ozonisation
- Chapitre 2 : Granulométrie
- Chapitre 3 : Etude par diffraction X
- Chapitre 4 : Acidité totale
- Conclusion

Bibliographie générale

- J.B. DONNET et D. FERRY J.Chim.Phys. 1959 p.683
T.56-71
- J.B. DONNET - G. HENRICH - L. GELDREICH C.R 249 1959 p.97-98
- D. FERRY Thèse Strasbourg 1960
- J.B. DONNET et G. HENRICH Bull.Soc.Ch.1960 p. 1609
- M.L. STUDEBAKER Research Dept. of the Philips Petroleum Cy Akrom Ohio
Bull. p.10 1954 p. 19
- M.L. STUDEBAKER J.Am chim. Soc. 19/3/53 Los Angelès
- BRUNAUER - EMMET et TELLER J.Am Chim. Soc.1938 p.60-310
- GODFREY L. Cabot Inc. Boston Mass. 1949 vol.II N. 10-7
- PAPIRER Thèse Strasbourg 1962

– Chapitre premier –

OZONISATION

L'OZONISATION

Les particules de noir de carbone, mises en suspension dans l'eau, sans aucun traitement, décantent au bout d'un temps très court. Le but de cette étude étant de les rendre hydrophiles, il fallait recouvrir leur surface de groupements ionisables, donc de charges électriques qui, par répulsion électrostatique les maintiendraient en suspension stable. Mais nous voulions également modifier aussi peu que possible leur granulométrie et leur structure microcristalline: l'ozone, agent oxydant gazeux, a été choisi.

1.1. APPAREILLAGE

1.1.1. OZONEUR DE BERTHELOT

Le premier appareil que nous ayons utilisé fut un simple ozoneur de Berthelot, en verre, construit au laboratoire en s'inspirant des indications pratiques contenues dans la littérature, et, notamment, dans les diverses publications du Professeur Briner.

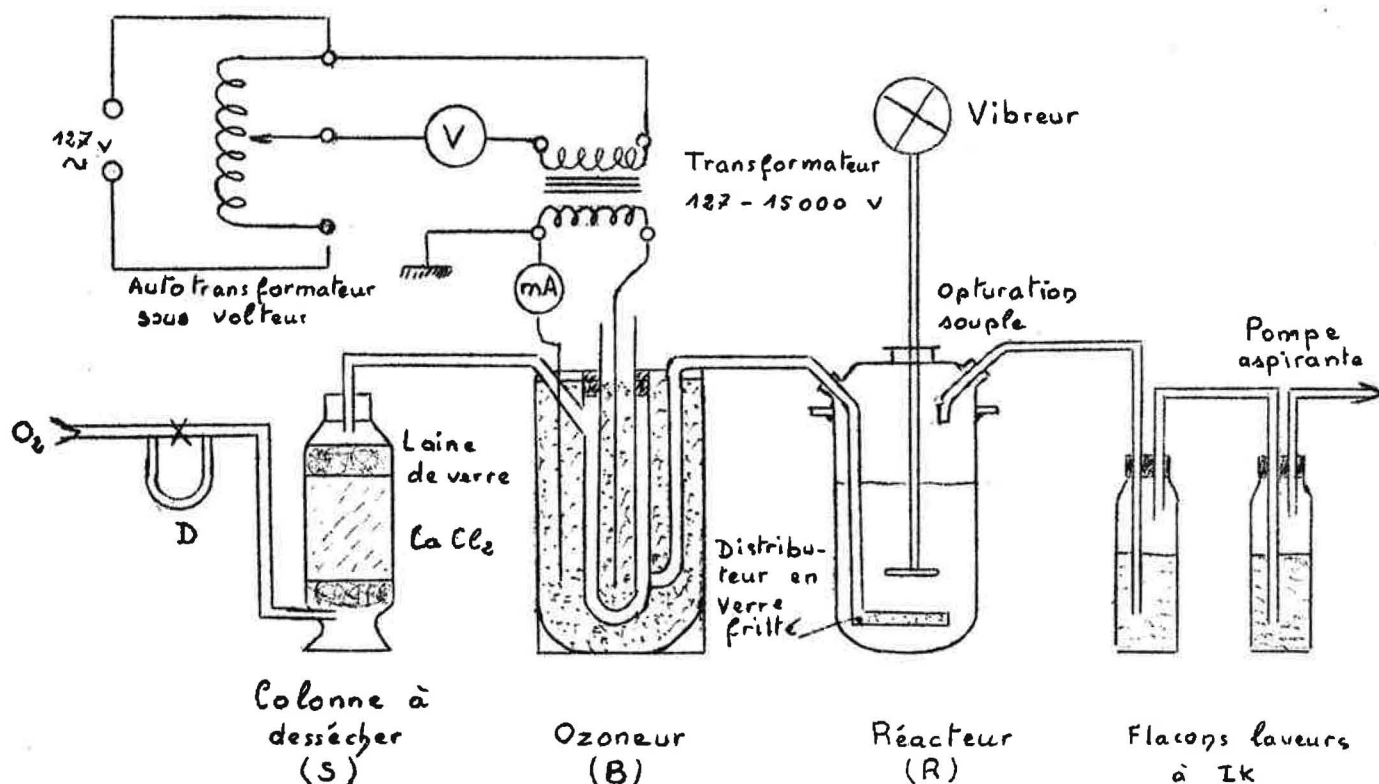
1.1.1.1. Schéma d'ensemble: circuit des gaz

L'ensemble de l'installation est représenté schématiquement à la page suivante.

L'air ou l'oxygène, dont on mesure le débit à l'aide d'un manomètre différentiel (D) préalablement étalonné, traverse une colonne à dessécher (S), avant d'être admis dans l'ozoneur proprement dit (B). Le mélange ozonisé est ensuite dirigé vers le réacteur (R) où se trouve la suspension aqueuse de noir de carbone.

Après réaction, les gaz traversent des flacons laveurs contenant de l'iodure de potassium en solution aqueuse à 20 %: ainsi débarrassés de leur ozone, ils sont enfin rejetés à l'atmosphère.

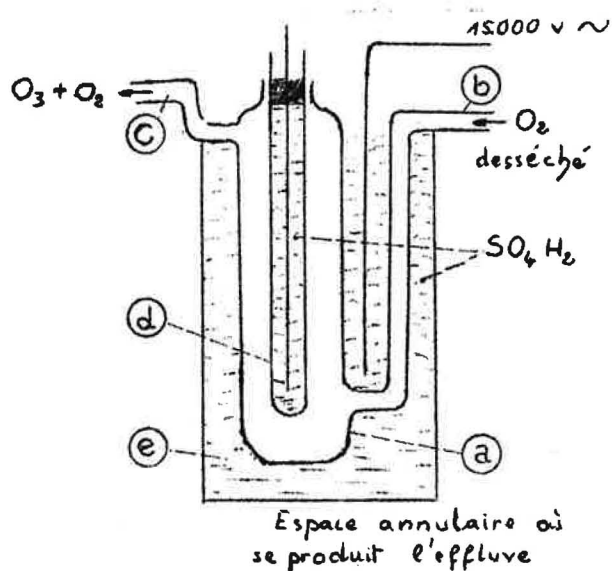
Cet appareillage, simple et classique, a, néanmoins, posé quelques petits problèmes de mise au point. Tout d'abord, l'air a dû être remplacé par l'oxygène pour améliorer la production d'ozone et surtout pour éliminer les oxydes d'azote qui pourraient, éventuellement, se former dans l'ozoneur et donner lieu à l'apparition parasite d'acide nitrique dans le réacteur d'oxydation du noir de carbone



Il est, d'autre part, nécessaire d'assurer un bon contact entre l'ozone et les particules de noir, ce qui oblige à maintenir ces dernières en suspension dans l'eau par agitation. C'est pourquoi le réacteur a été équipé d'un vibreur mécanique, l'étanchéité étant assurée par un joint élastique (schéma page 15).

Malheureusement, les fuites étaient inévitables, toutes les jonctions souples étant rapidement détruites par l'ozone. Les gaz ont donc été aspirés par une pompe spéciale, à la sortie des flacons laveurs; ce dispositif a pour effet de créer une dépression dans l'ensemble de l'installation, et notamment dans le réacteur, donc de provoquer une entrée d'air et non une sortie d'ozone en cas de fuite au niveau de la membrane souple. La sécurité du personnel se trouve ainsi assurée; de plus, en cas de fuite légère, le balayage d'air freine l'aggravation des dégâts.

1.1.1.2. Ozonneur de Berthelot



Le générateur d'ozone proprement dit est formé de deux tubes coaxiaux plongeant dans une éprouvette à pied cylindrique, également coaxiale : un tube large (a), auquel sont soudés deux tubes à dégagement (b) et (c), entoure complètement un tube de moindre diamètre (d), lequel est rempli d'une solution diluée d'acide sulfurique. Ce tube (d) est rodé à l'émeri sur le premier, de manière à constituer une fermeture hermétique. Le tout est plongé dans une éprouvette (e), également remplie d'eau acidulée conductrice.

Deux fils de platine, reliés aux bornes du secondaire d'un transformateur monophasé 50 Hz - 127/15000 volts, plongent, l'un dans le liquide du tube (a), l'autre dans le liquide de l'éprouvette (e) : les deux masses de liquide constituent ainsi les deux armatures d'un condensateur cylindrique, ^{un} autotransformateur, alimentant le primaire du transformateur Haute Tension, permet de régler les conditions de fonctionnement : quand la tension atteint une valeur suffisante, de

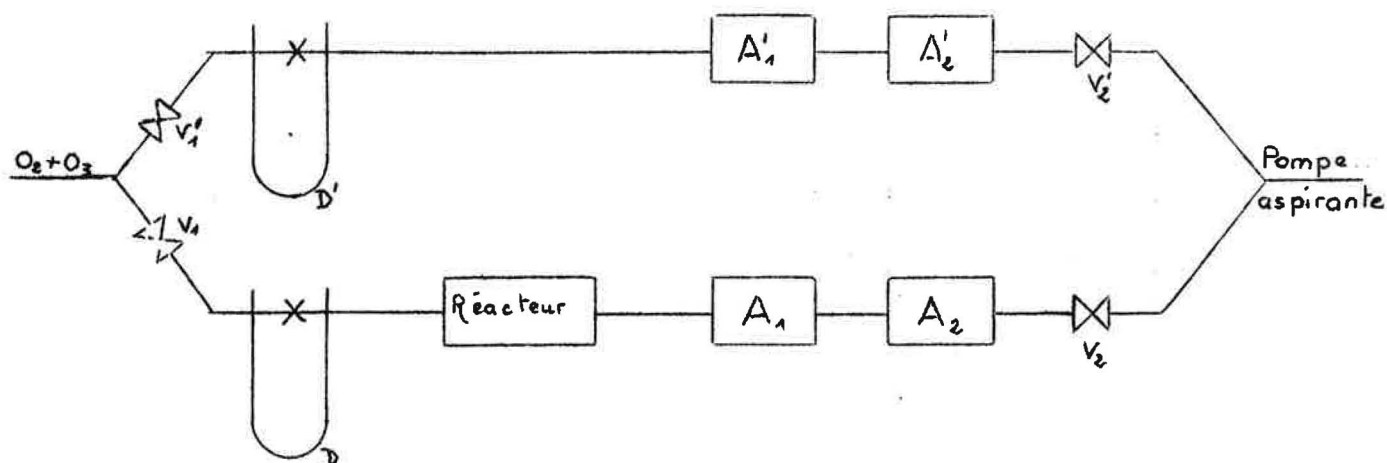
l'ordre de 8 Kilovolts, la décharge diffuse, ou "effluve", se produit dans l'espace annulaire ($\Delta r = 0,4 \text{ cm}$) compris entre les tubes (a) et (d) et transforme partiellement en ozone l'oxygène que l'on fait arriver par (b).

Le rendement de cette opération, et par conséquent la concentration en ozone du mélange sortant, dépend de nombreux facteurs, parmi lesquels la température joue un grand rôle : il y a intérêt à opérer à température aussi basse que possible ainsi que l'ont montré le Pr. Briner et ses élèves.

1.1.1.3. Modifications apportées au circuit des gaz.

Le gaz recueilli à la sortie de l'ozoneur de Berthelot est un mélange d'oxygène et d'ozone, en proportions variables, suivant les conditions opératoires, ainsi que nous venons de le dire. Pour connaître la quantité d'ozone ayant traversé la suspension de noir de carbone, il fallait la doser à chaque expérience, la température, notamment, variant très sensiblement d'un jour à l'autre.

Le montage réalisé est schématisé ci-dessous, les symboles A_1 , A_2 , A'_1 et A'_2 désignent des flacons laveurs à plaque de verre fritté remplis d'une solution d'iodure de potassium absorbant l'ozone :



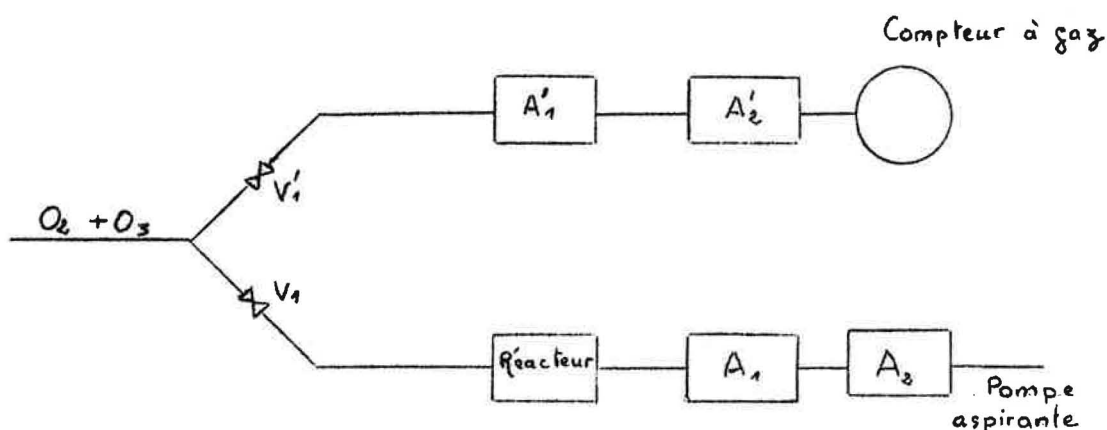
Un circuit dérivé, ne comprenant que des absorbeurs à IK, a été monté en parallèle sur le circuit principal: la manoeuvre des vannes V_1 et V'_1 , V_2 et V'_2 permet de régler à volonté les débits D et D' traversant chacun des deux circuits. Au bout d'un temps déterminé, soit m et m' les masses d'ozone fixées respectivement dans les absorbeurs $A_1 + A_2$ et $A'_1 + A'_2$. Nous pouvons dire que la masse d'ozone ayant traversé le réacteur est égale à $(\frac{D}{D'}, m')$ et que la masse d'ozone qui s'y est fixée sur le noir de carbone est égale, par différence, à $(\frac{D}{D'} \cdot m' - m)$. Cet appareillage, théoriquement irréprochable, aurait dû nous permettre de déterminer, pour chaque expérience, la masse d'ozone fixée par gramme de noir; nous aurions pu étudier la variation des propriétés physiques de la suspension en fonction de son oxydation plus ou moins poussée, cette dernière étant ainsi quantitativement définie.

Malheureusement, deux difficultés techniques insurmontables ont fait échouer ce plan. D'une part, la proportion d'ozone réagissant effectivement avec le noir est faible, ce qui rend illusoire la détermination de la masse d'ozone fixée par différence entre deux grands nombres voisins. D'autre part, les débitmètres ayant des diamètres de capillaires très différents, une série d'étalonnages nous a donné, pour les mêmes conditions opératoires, des rapports de débit $\frac{D}{D'}$, variant de 20 à 40 ; en conséquence, nous avons dû renoncer à notre montage et utiliser un ozoneur industriel Trailigaz-Welsbach T-23 que nous allons maintenant décrire.

1.1.2. OZONEUR TRAILIGAZ - WELSBACH

Le schéma de principe, donné page 16, est le même que précédemment. Mais on notera qu'une circulation d'eau permet de maintenir la température de l'ozoneur relativement basse et à peu près constante ; dès lors, la teneur en ozone du mélange sortant ne dépend plus théoriquement que du débit entrant et des conditions de marche électrique.

Le circuit des gaz est pratiquement le même que précédemment, mais les mesures de débits sont assurées par des appareils plus précis. Un débitmètre du type "gyromètre" ou "rotamètre" mesure le débit total de mélange ozonisé sortant de l'ozoneur; un robinet pointeau permet un réglage fin de ce débit, qui reste pratiquement constant pendant toute une expérience. Une vanne de prise d'échantillon permet d'alimenter un circuit secondaire aboutissant, à travers deux absorbeurs à IK, à un compteur à gaz de précision, pour lequel un tour correspond à 3dm^3 . La teneur en ozone du mélange produit par le générateur Trailigaz-Welsbach peut être ainsi contrôlée à tout instant par dosage de l'iode libérée dans les absorbeurs A'_1 et A'_2 du circuit secondaire, le compteur à gaz mesurant le volume de l'échantillon prélevé: cette teneur est bien, comme prévu, fonction du débit d'oxygène et des conditions de marche électriques. On en déduit la masse d'ozone ayant traversé la suspension de noir, connaissant le débit gazeux dans le circuit principal et la durée de l'expérience. Il est donc essentiel que le débit reste stable; on aurait pu mettre également un compteur à gaz en "queue" du circuit principal, mais cette amélioration serait illusoire, vu les rentrées d'air au niveau du joint d'étanchéité du vibreur.



Malheureusement, la proportion d'ozone fixée par le noir de carbone est toujours très faible et il est encore pratiquement impossible de la mesurer par différence : la masse d'ozone ayant traversé la suspension de noir est sensiblement égale à celle qui sort du réacteur c'est à dire à celle que l'on détermine par dosage de l'iode libérée dans les absorbeurs A_1 et A_2

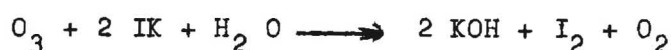
Finalement, la seule variable permettant de caractériser le degré d'oxydation est le nombre de grammes d'ozone mis en présence d'un gramme de noir.

Il nous faut renoncer à connaître la quantité d'oxygène fixée par gramme de noir, autrement que par une analyse élémentaire directe du noir lui-même. La seule supériorité de l'appareil Trailigaz sur notre montage initial réside dans sa plus grande commodité de maniment, et aussi dans une teneur en ozone plus élevée à la sortie.

1.2. MODE OPERATOIRE

1.2.1. DETERMINATION DE LA QUANTITE D'OZONE AYANT TRAVERSE L'ECHANTILLON

On sait que l'ozone réagit sur l'iodure de potassium en libérant de l'iode I_2 en milieu neutre et en formant de l'iodate de potassium IO_3K en milieu basique. Le barbotage du mélange ozonisé à travers les flacons laveurs à iodure de potassium libère d'abord de l'iode selon la réaction :



Mais le milieu devient progressivement basique, ce qui entraîne la nouvelle réaction :



La solution comprenant toujours un large excès d'iodure de potassium, l'addition d'acide sulfurique concentré libère l'iode de l'iodate suivant la réaction parfaitement quantitative :



Dans ces conditions, à une mole d'ozone correspondent toujours deux atomes-gramme d'iode. L'iode total ainsi libéré, soit directement, soit indirectement, est dosé par le thiosulfate de sodium, qui s'oxyde en tétrathionate de sodium selon la réaction bien connue :



Finalement, à une mole d'ozone correspondent deux moles de thiosulfate de sodium.

Appelons :

x (en cm^3) le volume de solution prélevé dans les absorbeurs à IK

V' (en cm^3) le volume de thiosulfate de sodium qu'il est nécessaire d'ajouter à la prise d'essai pour obtenir la décoloration complète, donc la disparition de l'iode.

t' (en moles/litre) la concentration de la solution de thiosulfate de sodium

V (le volume total (en litres) de la solution d'iodure de potassium dans laquelle a réagi l'ozone

La quantité d'ozone ($O_3 = 48$), ayant traversé l'échantillon, est donnée par la formule suivante, où m est exprimée en grammes :

$$m_g = \frac{V'}{x} \cdot \frac{t}{2} \cdot V \cdot 48$$

ou

$$m_g = 24 \cdot \frac{V'}{x} \cdot Vt'$$

1.2.2. OXYDATION DE LA SUSPENSION DE NOIR

Un "délayage" progressif n'est pas indispensable et risque même d'entraîner des pertes de noir; la poudre est simplement pesée, puis placée dans le réacteur. La quantité d'eau nécessaire, soit 500 à 700 cm³, est ajoutée en une seule fois : nous avons choisi une quantité de noir représentant, en général, 1 % du poids total, rarement moins .

Le mélange ainsi obtenu n'est pas homogène, les particules décantent immédiatement. Or, si l'on veut assurer un bon contact entre l'ozone et le noir, il faut séparer les granules, et offrir, ainsi, à l'oxydant une surface maximale d'attaque. Pour chercher à réaliser ces conditions, un vibro-mixer a été utilisé : un agitateur de verre animé d'une vibration longitudinale, d'amplitude réglable, reprend les particules qui ont tendance à décanter pour les ramener à la partie supérieure du liquide (voir schéma page 15) pendant que le mélange gazeux (oxygène + ozone) arrive à travers une plaque de verre fritté située en bas du réacteur.

Les conditions d'oxydation dans l'ozoneur de Berthelot ont été, sauf exception, les suivantes :

Débit d'oxygène	: 63 litres par heure
Tension alternative	: 15.000 Volts efficaces, 50 Hz
Intensité alternative	: 4,5 mA efficaces
Puissance	: 68 watts

La durée d'ozonisation a varié de 2 à 10 heures, mais, le plus souvent, elle a été maintenue égale à 4 heures. La proportion d'ozone dans l'oxygène ozonisé est de l'ordre de 0,3 % en volume. Dans ces conditions, chaque gramme de noir a été mis en présence de 0,3 gramme d'ozone en moyenne. Mais, naturellement, la quantité d'ozone effectivement fixée par le noir est beaucoup plus faible.

Les conditions d'oxydation dans l'ozoneur Trailigaz ont été sauf exceptions, les suivantes :

Débit d'oxygène	: 50 litres par heure
Puissance	: 70 watts

La durée d'ozonisation, sauf exception, a été maintenue égale à 5 heures; la proportion d'ozone dans l'oxygène ozonisé est de l'ordre de 2 % en volume et dans ces conditions, chaque gramme de noir a été mis en présence de 2,6 grammes d'ozone en moyenne. Là, encore, la quantité d'ozone effectivement fixée est beaucoup plus faible.

Remarque :

L'agitation par vibro-mixer donne satisfaction. Cependant, nous avons envisagé l'utilisation d'ultra-sons : ils permettraient de rompre les amas de particules, mais aussi d'arracher la couche laminaire adhérent à leur surface, accélérant ainsi considérablement l'oxydation du carbone par l'ozone dissous. La finesse des particules serait entièrement valorisée, et, de plus, l'ozone dissous se renouvelerait sur la surface d'attaque par convection et non seulement par diffusion.

Mais les fréquences favorables à la rupture des amas sont de quelques milliers d'hertz, alors que les fréquences susceptibles d'arracher une proportion notable des couches laminaires atteignent quelques millions d'hertz. D'autre part, les ultra-sons peuvent gêner la dissolution de l'ozone dans l'eau, car on sait qu'ils peuvent être employés pour dégazer un liquide. Des expériences sont en cours pour déterminer l'ordre de grandeur optimum de la fréquence et de l'amplitude des ultra-sons à utiliser éventuellement .

1.2.3. CONDITIONNEMENT DES ECHANTILLONS OZONISES

L'expérience prouve que la plupart des solutions colloïdales de noir ainsi obtenues laissent déposer une boue plus ou moins abondante après un temps relativement court. Les deux phases ont donc été systématiquement séparées par centrifugation (30 minutes à 3000 g) en vue d'une étude comparative.

Précisons ici la signification des symboles utilisés pour désigner chaque échantillon. Soit, par exemple, un échantillon désigné par $E_o S_8 O(H + F)$:

E_o précise la référence du noir de carbone, ici ELFO de la Société Cabot

S_n indique que le noir est en suspension("S") dans l'eau et que l'expérience porte le numéro d'ordre "n" .S'il s'était agi d'une poudre à l'état sec, le symbole eût été "p".

O signifie que l'échantillon a été soumis à l'action oxydante de l'ozone.

D'autre part, les lettres H, F ou H + F se rapportent à la phase considérée : elles correspondent respectivement à la partie surnageante (haut), à la boue qui a décanté (fond) et au mélange (haut + fond)

1.2.4. TAUX DE DECANTATION D'UNE SUSPENSION DE NOIR

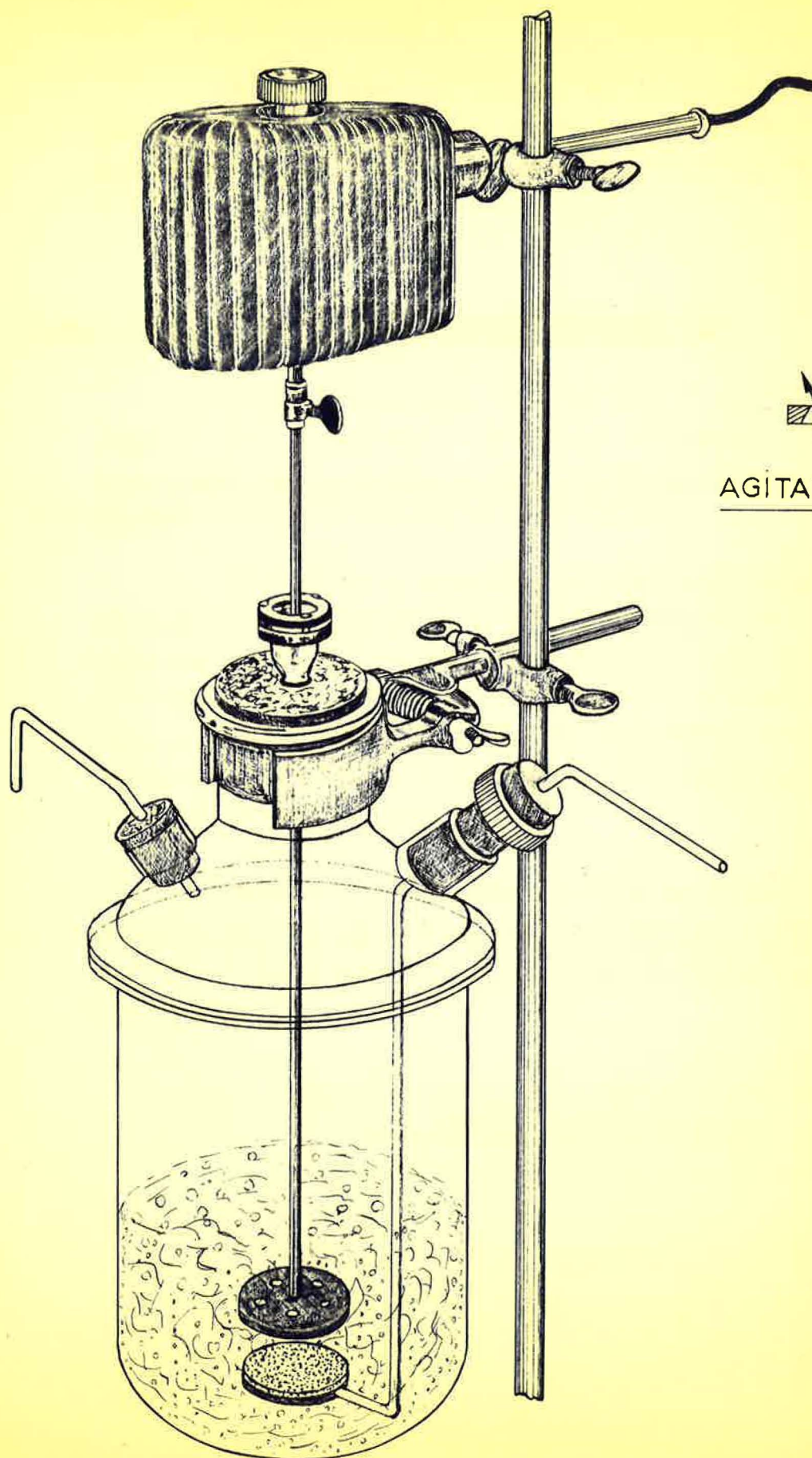
Comme nous l'avons déjà signalé, l'importance relative du dépôt de noir est variable suivant les suspensions. Pour préciser quantitativement ce point, le mode opératoire suivant a toujours été adopté :

500 cm³ de la suspension de noir sont homogénéisés puis répartis en deux fractions de 250 cm³. L'une d'entre elles est placée dans les tubes d'une centrifugeuse ayant un rayon de giration de 8 cm et tournant pendant 30 minutes à la vitesse de 1850 tours par minute, soit à environ 3.000 g. Les 250 cm³ initiaux et la boue recueillie après ces 30 minutes de centrifugation sont séparément séchés dans une étuve à 110° C , puis pesés.

Soit m et m' les masses de noir de carbone contenues respectivement dans la boue (F) provenant des 250 cm³ centrifugés et dans les 250 cm³ de mélange (H + F); le taux de décantation(τ) est défini par le rapport :

$$\tau = \frac{m}{m'} = \frac{\text{masse du dépôt de noir}}{\text{masse totale de noir}}$$

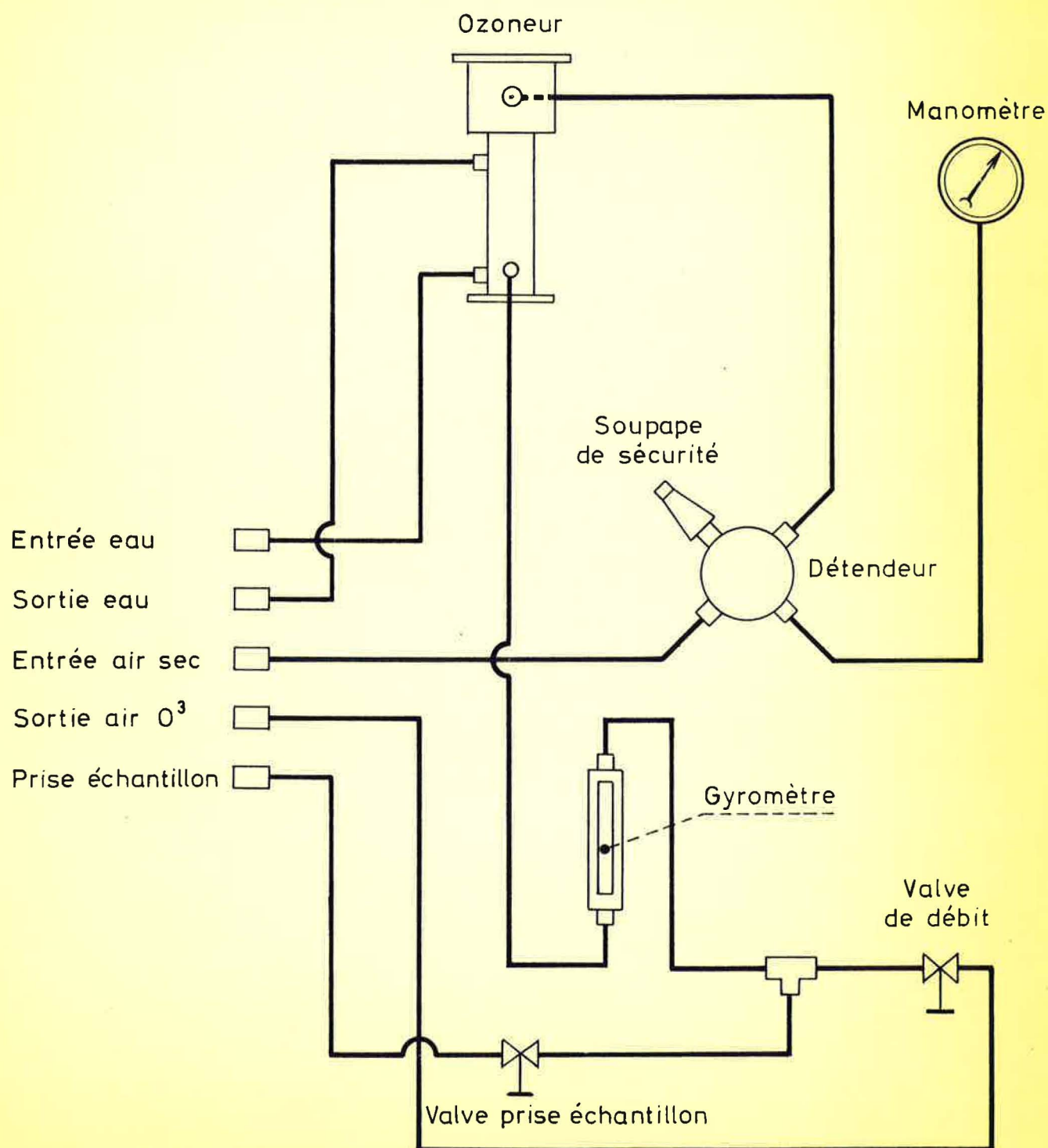
VIERO-MIXER



AGITATEUR DISQUE

OZONEUR DE LABORATOIRE TRAILIGAZ WELSBACH TYPE T 23

SCHEMA DE PRINCIPE



– Chapitre deuxième –

GRANULOMETRIE

GRANULOMETRIE

La répartition granulométrique de nos poudres de noir de carbone a été établie par microscopie électronique.

Des erreurs s'introduisent inévitablement dans le cycle des diverses opérations à effectuer. Nous ferons donc une étude critique des opérations successives, puis nous apprécierons la reproductibilité des résultats obtenus.

2.1. LE MICROSCOPE ELECTRONIQUE

Les photographies ont été réalisées au Laboratoire du Professeur DONNET à l'Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse par Mademoiselle J. JAEGER. Le microscope utilisé est un appareil O.P.L., type M E U 1 A à lentilles magnétiques, capable de donner des images à haute résolution; son grossissement est réglable de manière continue de 1 500 à 100 000.

Le pouvoir séparateur atteint au moins 20 Ångströms dans les meilleures conditions, ce qui excède largement nos besoins en matière de granulométrie.

La colonne verticale, constituée par la superposition des différents éléments du microscope comprend essentiellement :

- Un canon à électrons caractérisé par une intensité du faisceau dans les conditions normales de 5 à 20 μ A et un diamètre du " cross over " de 35 à 50 μ , la tension d'accélération étant au choix de 50, 75 ou 100 KV
- Un condenseur simple formé d'un ensemble de deux lentilles magnétiques, d'un diaphragme fixe de 1,5 mm pour l'angle d'éclairage maximum, et de deux diaphragmes éclipsables.
- Une platine porte-objet équipée pour recevoir des grilles standard de 3 mm (schéma B page 3.7.) et permettant de déplacer l'objet de $\pm 750 \mu$ autour du centre; les grilles sont en cuivre, avec des mailles de 100 microns environ.

- Un objectif caractérisé par une longueur focale de 2,8 mm et un grandissement $\gamma = 50$, avec des diaphragmes interchangeable (0,8 mm - 50 μ - 35 μ - 25 μ).
- Un étage intermédiaire comprenant une lentille de 14 mm de longueur focale, un diaphragme fixe de 6 mm de diamètre et quatre diaphragmes à éclipsage rapide.
- Un projecteur constitué par une lentille convergente de 1,53 mm de distance focale et de grandissement $\gamma = 150$ et par un diaphragme de contraste de 200 μ .
- Une chambre d'observation et une chambre photographique utilisant des plaques de 6,5 x 9 cm.

Ce tube repose sur un statif portant le pupitre de commande, ainsi qu'un groupe de pompage permettant de réaliser un vide poussé de l'ordre de 10^{-5} mm Hg. Derrière cet ensemble se trouve un générateur électrique de haute tension continue; un commutateur à plots permet d'obtenir au choix les tensions d'accélération de 50, 75 ou 100 kilovolts, stabilisées à 0,001% près pour une variation de tension du secteur de $\pm 10\%$.

2.2 .PREPARATION DE L'OBJET

L'échantillon doit se présenter sous forme d'une fine poudre sèche. Or, l'ozonisation du noir de carbone a été faite, le plus souvent, en milieu aqueux; la suspension obtenue étant stable, on en évapore une partie et on recueille les particules séchées qui sont restées collées aux parois de la capsule.

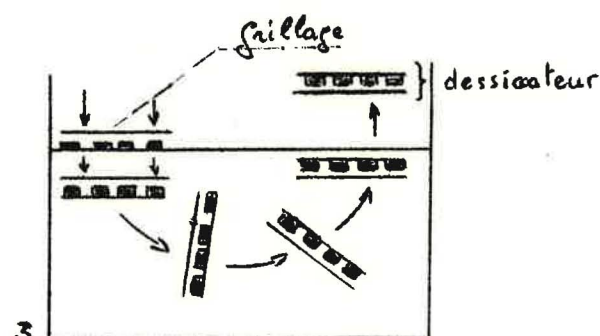
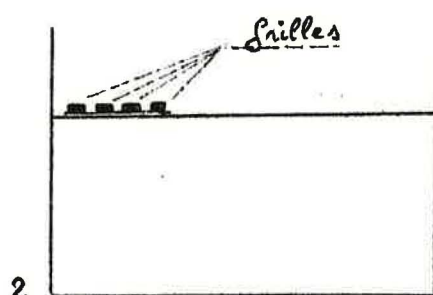
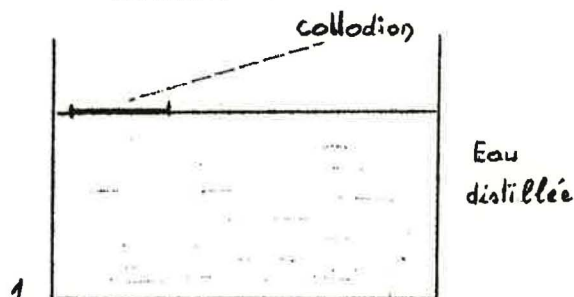
2.2.1. PREPARATION DES GRILLES PORTE-OBJET

Il faut réaliser un support très mince, aussi transparent que possible aux rayons cathodiques, mais, néanmoins, capable de subir, sans dommage, le bombardement électronique, et, de plus, suffisamment résistant d'un point de vue mécanique pour pouvoir supporter l'échantillon.

Il faut, en plus, que ces membranes, tout en étant stables, n'aient pas de structure propre visible au microscope électronique. Finalement, une mince pellicule de collodion déposée sur une grille porte-objet avec croix de centrage (Fig. B 2 page 37.) a été adoptée.

Le mode opératoire est le suivant :

On dispose d'un certain nombre de grilles standard et d'une solution à 3 % de collodion dans de l'acétate d'isoamyle ou dans du formol.



On en dépose une goutte à la surface de l'eau distillée, parfaitement propre, contenue dans un petit cristalliseur. La goutte s'étale, et forme, après évaporation du solvant, une mince pellicule de collodion (schéma 1 ci-contre). On dépose alors sur cette dernière les grilles porte-objet, en prenant soin de mettre le côté mat côté collodion, car, ainsi, l'adhérence est meilleure (schéma 2 ci-contre).

Le problème est maintenant de transporter l'ensemble grilles plus pellicule, sans déchirer cette dernière, dans un dessiccateur. Pour cela, à l'aide d'un petit carré de grillage dont les dimensions sont supérieures à celles de la pellicule de collodion, on enfonce le tout dans l'eau, on le retourne sans dessus dessous, toujours sous l'eau, et on le dépose enfin dans un dessiccateur (schéma 3 ci-contre).

Une fois sèches, les grilles et leur support sont retirés du dessiccateur et disposés sur une lame de verre (les grilles côté verre). Le tout est placé dans une cloche à vide munie de deux électrodes en graphite portées à très haute température par le passage d'un arc électrique. La vapeur de carbone ainsi obtenue se condense sur le film de collodion, le recouvrant ainsi d'une très mince couche de carbone qui en augmente la solidité. Le support est prêt, il reste à y déposer le noir étudié.

2.2.2. DEPOT DE LA POUDRE DE NOIR DE CARBONE SUR LE SUPPORT PREPARE

La poudre de noir de carbone est composée d'agglomérats de particules. Il faut donc commencer par les disperser, puisque les seules particules utilisables au cours du comptage lors d'une granulométrie

sont celles dont la moitié au moins est visible sur la photo au microscope électronique.

Réaliser une dispersion, sinon parfaite, tout au moins correcte, est un problème délicat. Le mode opératoire adopté dans notre cas est le suivant :

- La substance est tout d'abord broyée pendant 30 secondes dans un mortier, puis tamisée à travers un tissu à mailles assez lâches (par exemple un morceau de bas nylon), ce qui permet d'éliminer les gros agglomérats. Une petite quantité du produit ainsi obtenu est alors déposée sur le côté collodion d'un support préparé comme il a été précisé au précédent paragraphe, le support étant lui-même maintenu horizontal et fixe en le serrant dans une pince de laboratoire, comme l'indique

le schéma 1 ci-contre.

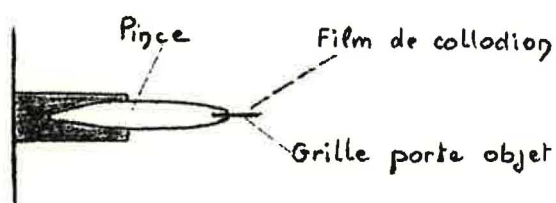


Schéma 1

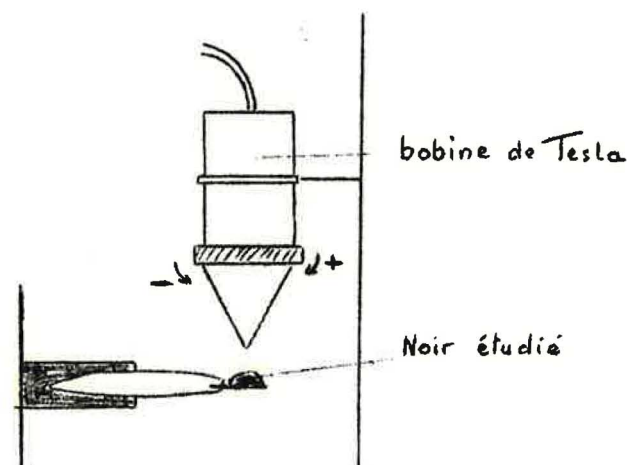
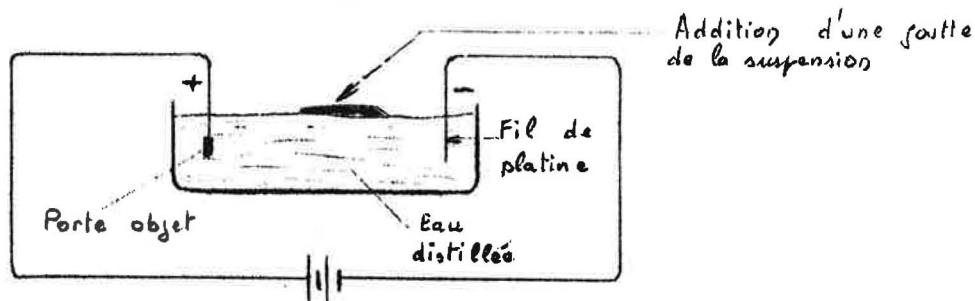


Schéma 2

On approche à 1 cm environ la pointe d'une bobine de Tesla et on tourne le bouton de la bobine dans le sens + jusqu'à ce qu'une étincelle jaillisse pendant environ 1 seconde entre son extrémité et la grille, dispersant ainsi le noir (schéma 2). On fait jaillir ainsi 2 à 3 étincelles, on remet du noir sur la grille et on répète cette opération une dizaine de fois, sur

3 ou 4 grilles porte-objet, puis on s'assure, en regardant l'objet à travers un microscope optique de grossissement X 100, qu'il y a assez de noir dispersé et que la membrane de collodion n'est pas déchirée.

Remarque : Dans le cas d'une suspension, on a proposé le montage suivant:



Le courant d'électrodéposition doit rester faible et ne durer que quelques secondes. Ce mode opératoire n'a pas donné de bons résultats et nous avons préféré conserver le processus classique qui consiste à opérer à sec sur une poudre provenant de la dessiccation préalable de la suspension.

2.3. EXAMEN AU MICROSCOPE ELECTRONIQUE

2.3.1. CALCUL DU GROSSISSEMENT DONNE PAR LE MICROSCOPE

Le grossissement dépend, à la fois, de la tension d'accélération et de l'intensité du champ magnétique créée par les bobines; deux curseurs à plots permettent de manoeuvrer un rhéostat, et, par là même, de régler le courant qui passe dans la lentille de projection. Des tables fournies par le constructeur, donnent le grossissement approximatif en fonction de la tension d'accélération et de la position des curseurs. C'est ainsi que dans les conditions expérimentales choisies (les constantes de l'appareil étant : 75 kV et $G = 4.10$) le grossissement est de l'ordre de 22 000. Cependant, avant chaque série de photographies, il est nécessaire de vérifier directement le grossissement. Pour cela, une réplique d'un réseau comprenant 1 100 traits au millimètre est photographiée plusieurs fois au microscope électronique avec les conditions opératoires choisies. On mesure ensuite l'intervalle qui sépare, sur la plaque photo , le milieu de deux traits consécutifs et on fait la moyenne des diverses mesures . On en déduit alors la valeur du grossissement avec une précision de l'ordre de 1,5 %. (Il s'agit, en fait, d'un grandissement, mais nous nous plions à l'usage en employant ici le mot " grossissement ").

2.3.2. CALCUL DU COEFFICIENT D'AGRANDISSEMENT PHOTOGRAPHIQUE

L'image donnée par le microscope électronique est photographiée sur une plaque négative; le positif, sur le papier, s'obtient par l'intermédiaire d'un agrandisseur photographique : Pour connaître le coefficient d'agrandissement, on trace sur le négatif un segment de droite de longueur Δl égale au micron multiplié par le grossissement du microscope

$$(\text{ Si } G_m = 22\,000 \quad , \quad \Delta l = 10^{-3} \times 2,2 \times 10^4 = 22 \text{ mm})$$

et on mesure la longueur $\Delta l'$ correspondante sur la photo définitive; le coefficient d'agrandissement photographique $\gamma = \frac{\Delta l'}{\Delta l}$ est connu lui aussi avec une précision de l'ordre de 1,5 %.

2.3.3. GROSSISSEMENT FINAL

Mais le " grossissement " final que l'on utilisera pour établir les courbes de granulométrie, en fait un grandissement, est le produit du grossissement propre du microscope par le coefficient d'agrandissement photographique. Il est donc numériquement égal à la mesure du segment $\Delta l'$ en microns

$$g = \Delta l' \text{ en microns}$$

Dans le cas qui nous intéresse, la longueur du micron sur le tirage définitif étant de 100 mm, soit 100 000 microns.

$$g = 100\,000$$

Enfinement, le grossissement total sera connu avec une précision de 3 %.

Remarque : Ainsi étalonnées, les photos au microscope électronique permettent de déterminer le diamètre de chaque particule. Il faut néanmoins signaler qu'il subsiste une cause d'erreur, à savoir la " contamination " de l'objet par les vapeurs organiques qui se trouvent, dans l'appareil, en contact avec l'échantillon; cette

contamination se traduit par une augmentation du diamètre apparent des particules observées à la suite du dépôt d'une couche de carbone ou de produits organiques à haut poids moléculaire. Pour diminuer cette influence, il faut opérer rapidement et sous une faible intensité du faisceau d'électrons.

2.4. COURBES DE REPARTITION GRANULOMETRIQUE

Le but est, essentiellement, de calculer le diamètre arithmétique moyen, mais aussi d'apprécier la polydispersité du sol de noir de carbone, autrement dit de calculer également l'écart quadratique moyen. Il convient enfin de tracer les courbes de répartition granulométrique.

2.4.1. ETABLISSEMENT DE L'HISTOGRAMME

Une méthode de comptage semi-automatique utilisant un appareil Zeiss est employée dans beaucoup de cas ; mais cet appareil ne permet pas de choisir, les intervalles sont beaucoup trop larges pour la dimension des particules de noir de carbone choisies.

Finalement, c'est une technique purement manuelle qui a été utilisée et qui comprend :

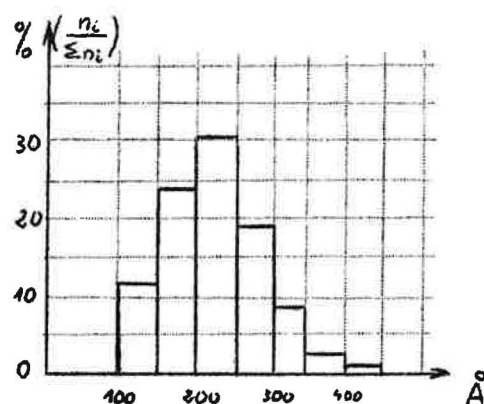
- Le choix des intervalles
- Le comptage de 1 000 particules
- La construction de l'histogramme

Nous opérons avec des photos dont le grossissement est de 100 000 : 1 mm correspond alors à 100 Å . Une rapide observation nous permet de déterminer les intervalles à adopter et, à l'aide d'une règle métallique, plus précise que la règle transparente graduée en demi-millimètres, on mesure le diamètre de 1 000 particules et on établit un tableau donnant le nombre n_i de particules classées dans l'intervalle de rang (i) c'est à dire ayant un diamètre d_i

Voici, à titre d'exemple, les résultats obtenus sur un noir non ozonisé ELFO de la Société Cabot

Inter- valles i	Diamètres extrêmes (\AA)	Diamètre moyen d_i (\AA)	Nombre de particules n_i	$n_i d_i$	$n_i d_i^2$
1	100 - 150	125	125	15 625	1 953 125
2	150 - 200	175	251	43 925	7 686 875
3	200 - 250	225	315	70 875	15 946 875
4	250 - 300	275	201	55 275	15 200 625
5	300 - 350	325	94	30 550	9 928 750
6	350 - 400	375	21	7 875	2 953 125
7	400 - 450	425	16	6 800	2 890 000
8	450 - 500	475	0	0	0
Totaux			1023	230 925	56 559 375

Un histogramme permet de traduire ces résultats expérimentaux d'une manière plus visuelle et donne immédiatement une première idée de la courbe granulométrique qu'il s'agit maintenant d'établir :



2.4.2. ESTIMATION DU DIAMETRE ARITHMETIQUE MOYEN ET DE L'ECART TYPE.

La taille d'une particule de noir de carbone peut être considérée comme une variable aléatoire obéissant à une loi de probabilité a priori inconnue. Il s'agit d'estimer la moyenne D_m et l'écart type σ à partir des mesures effectuées sur un échantillon de 1 000 particules prises au hasard dans une " population " pratiquement infinie.

Comme chacun sait, les quantités expérimentales

$$\bar{d} = \frac{\sum (n_i d_i)}{\sum n_i}$$

et

$$s^2 = \frac{\sum [n_i (d_i - \bar{d})^2]}{\sum n_i}$$

constituent des "estimateurs" convenables pour les quantités théoriques D_m et σ^2 relatives à la population infinie, dès lors que le nombre $n = \sum n_i$ est suffisamment grand. Le calcul de la moyenne arithmétique $\bar{d} \neq D_m$ ne présente aucune difficulté. Quant à sa valeur approchée de l'écart type inconnu σ , on le calcule aisément à l'aide des données expérimentales $\sum (n_i d_i)$ et $\sum (n_i d_i^2)$ en écrivant :

$$\sigma^2 \neq s^2 = \frac{\sum n_i (d_i - \bar{d})^2}{\sum n_i} = \frac{\sum n_i d_i^2}{\sum n_i} + \frac{(\bar{d})^2 \cdot \sum n_i}{\sum n_i} - \frac{2\bar{d} \cdot \sum n_i d_i}{\sum n_i}$$

$$\text{d'où} \quad \sigma^2 \neq s^2 = \frac{\sum (n_i d_i^2)}{\sum n_i} - (\bar{d})^2$$

Pour l'exemple ci-dessus, les formules encadrées conduisent aux résultats numériques suivants :

$$\begin{cases} D_m \neq \bar{d} = 225,7 \text{ \AA} \\ \sigma \neq s = 65,8 \text{ \AA} \end{cases}$$

2.4.3. EVALUATION DE L'ERREUR COMMISE SUR D_m

Pour étudier valablement l'influence de tel ou tel traitement chimique sur le diamètre arithmétique moyen D_m d'un noir de carbone, il faut évidemment connaître l'incertitude entachant la détermination de D_m .

L'inégalité de Bienaymé-Tchebicheff fournit une première réponse à cette question, en indiquant une limite supérieure de l'erreur absolue commise en remplaçant D_m par la moyenne \bar{d} de n déterminations expérimentales: la probabilité \mathcal{P} pour que cette erreur absolue dépasse une valeur donnée k est inférieure à $\sigma^2/k^2 n$. Si l'on veut

qu'elle soit inférieure à p chances sur 100, on doit avoir :

$$P(|\bar{d} - D_m| > k) < \frac{\sigma^2}{k^2 n} \leq \frac{p}{100} \quad \text{ou} \quad \boxed{n p k^2 \geq 100 \cdot \sigma^2}$$

Puisque toutes les déterminations ont été faites sur 1000 particules, il n'y a qu'une chance sur 100 pour que l'erreur absolue soit supérieure à $\frac{\sigma}{\sqrt{10}}$ et nous écrirons d'une manière abrégée :

$$\boxed{D_m = \bar{d} \pm \frac{\sigma}{\sqrt{10}}}$$

Compte tenu des valeurs habituelles de \bar{d} et σ pour nos noirs de carbone ($\bar{d} \sim 250$ angströms et $\sigma \sim 60$ angströms), l'erreur relative atteint, semble-t-il, 8 à 10%.

En fait, l'inégalité de Bienaymé Tchebicheff donne toujours une évaluation très " pessimiste " de l'erreur commise, et il est possible de serrer la réalité de plus près : nous opérons sur 1000 particules et un tel nombre est suffisamment grand pour que l'on puisse appliquer le théorème limite de Laplace-Liapounow. Ce théorème énonce que la moyenne arithmétique \bar{d} de n déterminations expérimentales de d_i est une variable aléatoire de moyenne D_m et d'écart type $\sigma' = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$, et que, de plus, cette moyenne arithmétique \bar{d} obéit à la loi de Gauss dès l'instant où n est suffisamment grand. Or, on sait que 99% des individus d'une population gaussienne se trouvent dans l'intervalle $\pm 3 \sigma'$ autour de la valeur moyenne D_m . Puisque toutes nos déterminations ont été faites sur 1000 particules, il n'y a qu'une chance sur 100 pour que l'erreur absolue $|\bar{d} - D_m|$ soit supérieure à $\frac{3\sigma}{\sqrt{1000}} \neq \frac{\sigma}{10}$ et nous écrirons cette fois d'une manière abrégée :

$$\boxed{D_m = \bar{d} \pm \frac{\sigma}{10}}$$

Cette formule semble parfaitement justifiée, $n = 1000$ méritant bien l'épithète de " grand nombre ", et c'est elle que nous emploierons désormais pour calculer l'incertitude entachant nos diverses déterminations de diamètre arithmétique moyen D_m .

Dans nos conditions habituelles de travail , l'erreur relative sur D_m atteint 2 à 3%; mais il s'agit plus exactement de l'erreur commise sur le diamètre moyen des images des particules sur le papier photo ; on ne doit pas oublier l'existence d'une autre erreur , à savoir celle qui entache " le grossissement total" du microscope électronique, voisine de 3% comme nous l'avons indiqué page 22

Finalement, l'erreur relative totale sur le diamètre arithmétique moyen d'un noir atteint 5%

2.4.4. ETABLISSEMENT DES COURBES DE GRANULOMETRIE.

Il est généralement suffisant de connaître le diamètre arithmétique moyen D_m et l'écart-type σ , le détail de la répartition granulométrique important peu. Nous avons néanmoins prouvé que la variable aléatoire d_i obéissait à la loi normale de Gauss: dans ces conditions, la connaissance de D_m et σ permet de tracer la courbe de répartition théorique avec plus de précision que ne le ferait le simple histogramme expérimental : il suffit de tracer point par point la courbe $f(d)$ représentant la fonction suivante :

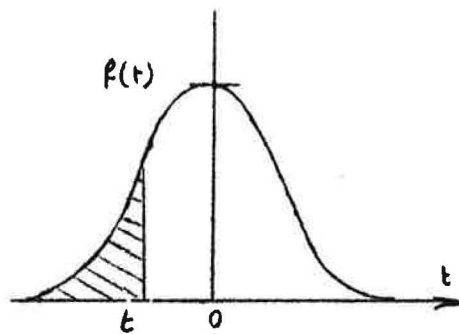
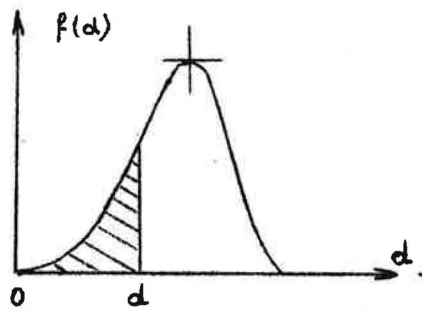
$$f(d) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \cdot \exp \left[- \frac{(d-D_m)^2}{2\sigma^2} \right]$$

C'est le test de Henry qui nous a permis de vérifier le caractère gaussien de la courbe granulométrique : considérons, en effet, d'une part, la courbe de répartition expérimentale $f(d)$ et, d'autre part, la courbe $p(t)$ représentant la loi de Gauss réduite

$$P(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{t^2}{2}}$$

avec naturellement :

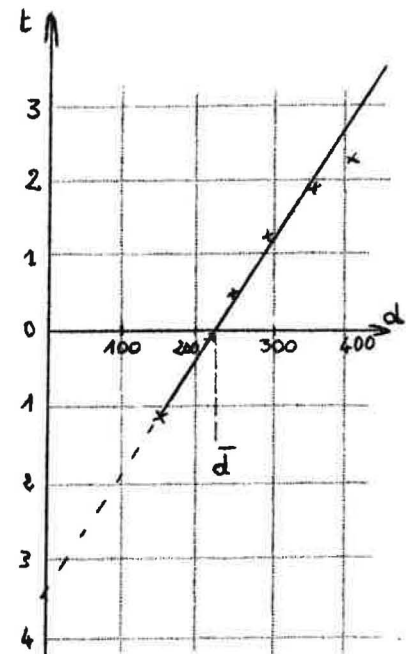
$$\int_0^{\infty} f(d) \cdot d(d) = \int_{-\infty}^{+\infty} p(t) \cdot dt = 1$$



A chaque valeur de d , on fait correspondre une valeur de t telle que les aires hachurées soient égales et on représente t en fonction de d ; si la courbe $t(d)$ est une droite d'équation $t = \frac{d-a}{b}$, Henry a montré que la distribution expérimentale $f(d)$ était une distribution de Gauss de moyenne $\bar{d} = a$ et d'écart type $\sigma = b$. L'existence de tables de la fonction de Gauss rend cette étude assez rapide. On notera que le test de Henry ne se contente pas d'établir qu'une courbe expérimentale est, ou non, gaussienne : dans l'affirmative, il fournit également les valeurs numériques de la moyenne \bar{d} et de l'écart type σ .

A titre d'exemple, nous donnons ci-dessous les chiffres concernant un noir ELFO de la Société Cabot; le symbole $N_i = n_1 + n_2 + \dots + n_i$ représente le nombre de particules ayant un diamètre égal ou inférieur à la limite supérieure de l'intervalle de rang (i) ; l'aire hachurée dont il est question ci-dessus vaut naturellement $A = \frac{N_i}{n} = \frac{N_i}{1023}$

Noir ELFO Cabot					
Intervallés		n_i	N_i	A	t
$-\infty$	100	0	0		
100	150	125	125	0,122	-1,165
150	200	251	376	0,367	-0,340
200	250	315	691	0,675	+0,455
250	300	201	892	0,871	+1,13
300	350	94	986	0,963	+1,830
350	400	21	1007	0,984	+2,145
400	450	16	1023	1	
450	500	0			
$\bar{d} = 225 \text{ Å}$				$\sigma = 66 \text{ Å}$	



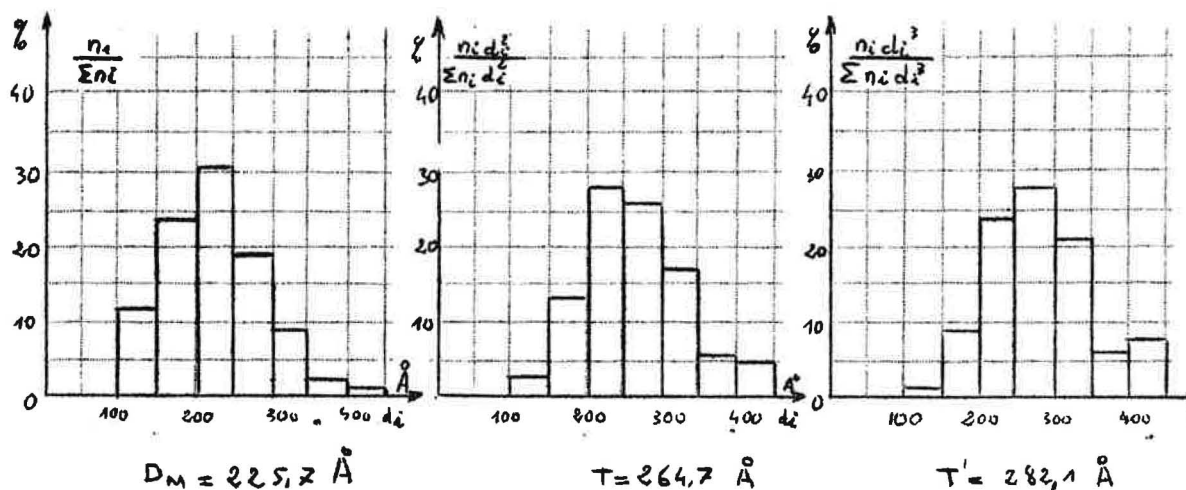
REMARQUE

En dehors du diamètre arithmétique moyen dont la signification physique est évidente, on considère parfois les quantités

$$T = \frac{\sum (n_i \cdot d_i^3)}{\sum (n_i \cdot d_i^2)} \quad \text{et} \quad T' = \frac{\sum (n_i \cdot d_i^4)}{\sum (n_i \cdot d_i^3)}$$

la première est une moyenne pondérée : c'est le diamètre moyen des particules de noir, chacune étant affectée d'un coefficient de pondération proportionnel à sa surface extérieure. C'est donc T , et non D_m , qu'il faut utiliser pour calculer la surface spécifique (en m^2/g) d'un noir : le chiffre obtenu ne coïncide pas toujours avec celui que fournit la méthode BET, car le microscope électronique ne peut pas tenir compte de la porosité éventuelle des particules. Naturellement T est toujours supérieur à D_m , les coefficients de pondération choisis favorisant les grosses particules.

Quant à T' , c'est aussi une moyenne pondérée, mais, cette fois, chaque particule est affectée d'un coefficient de pondération proportionnel à sa masse; T' est donc supérieur à T , et, à fortiori à D_m . On notera aussi que la masse de matière présente sous forme de particules de diamètre d_i est proportionnelle à $(n_i \cdot d_i^3)$



On peut naturellement soumettre les deux derniers histogrammes à la même étude statistique que le premier et évaluer ainsi les erreurs commises sur T et T' .

2.5. ETUDE EXPERIMENTALE DE LA REPRODUCTIBILITE

Les calculs théoriques du § 2.4 supposent que les 1000 particules sont choisies au hasard et qu'il n'y a aucune erreur systématique dans la mesure de leur diamètre. Or, si la méthode de dénombrement décrite au § 2.4 est avantageuse par sa souplesse, qualité qui a déterminé notre choix, elle présente, malgré tout, un très gros inconvénient :

C'est l'importance du facteur personnel qui intervient, d'une part, dans le choix des 1000 particules à mesurer, et, d'autre part, dans le choix de l'intervalle auquel on attribue les particules dont le diamètre est à la limite de deux intervalles.

Pour essayer de chiffrer l'influence d'une telle cause d'erreurs, quatre granulométries ont été faites sur un même échantillon par trois expérimentateurs différents.

2.5.1. REPRODUCTIBILITE DANS LA DETERMINATION DU DIAMETRE MOYEN

Les résultats sont rassemblés dans les tableaux suivants concernant respectivement les diamètres D_m et T .

Noir : ELFO - Comptages effectués sur 1 000 particules			
Expérimentateurs	Diamètre moyen \bar{D}_m (en angströms)	Ecart avec la moyenne \bar{D}_m (en %)	Ecart quadratique moyen par rapport à la moyenne \bar{D}_m (en %)
(1)	230,5	+ 5,5	} 4,9
(2)	225,7	+ 3,3	
(3)	207,7	- 4,9	
(3)	210	- 3,9	
Moyenne $\bar{D}_m = 218,5$ Ångströms			

Noir : ELFO - Comptages effectués sur 1 000 particules			
Expérimentateurs	Diamètre moyen T (en Ångströms)	Ecart avec la moyenne \bar{T} (en %)	Ecart quadratique moyen par rapport à la moyenne T (en %)
(1)	268	+ 7,6	8,5
(2)	264,1	+ 6	
(3)	233,7	- 6,1	
(3)	230,4	- 7,5	
Moyenne $\bar{T} = 249,05$ Ångströms			

L'écart quadratique moyen atteint 5 % sur le diamètre arithmétique moyen D_m et 8,5 % sur le diamètre T. De tels écarts sont deux fois plus importants que prévu.

2.5.2. REPRODUCTIBILITE DE L'HISTOGRAMME

Il peut être intéressant de comparer, non seulement les diamètres moyens, mais aussi les courbes de répartition obtenues par les trois opérateurs concernant le même noir Cabot ELFO. Le tableau ci-après rassemble les résultats :

Noir ELFO - Comptage sur 1 000 particules				
Intervallles (en Å)	Opérateur (1)	Opérateur (2)	Opérateur (3)	Opérateur (4)
100 - 150	7,5	12,22	11,1	9,1
150 - 200	27,4	24,54	37	40,3
200 - 250	31,1	30,80	33,2	31,4
250 - 300	20,7	19,64	13,4	12,3
300 - 350	8,9	9,19	4,6	5,1
350 - 400	2,8	2,05	0,7	1,2
400 - 450	1,4	1,56	0	0,6
450 - 500	0,2	0	0	0

Les courbes correspondantes ont été tracées sur le même graphique (page 39.) ; les tracés des opérateurs(1) et (2) sont très voisins, si l'on néglige un point aberrant de la courbe (2) pour $d = 125$ angströms. Le tracé de l'opérateur(3) est plus resserré et entièrement décalé vers les faibles diamètres; on pourrait conclure à un écart systématique lié à la "personnalité" de l'opérateur.

2.5.3. ETUDE CRITIQUE DE CES RESULTATS

Les calculs théoriques du § 2.4 prévoient une erreur relative de l'ordre de 2 à 3 %, si l'on fait abstraction de l'erreur sur le grossissement total du microscope électronique. En fait, les écarts observés sont plus importants, l'expérimentateur N°3 semblant trouver des résultats systématiquement plus faibles que ses deux collègues.

Certes, le choix de la photographie peut jouer un rôle : rien dans le mode de préparation de l'échantillon ne nous permet de garantir que la répartition des particules sur le porte échantillon soit homogène sur toute la surface. Pourtant l'expérimentateur N° 3 a trouvé des résultats dont l'écart était conforme aux prévisions théoriques lorsqu'il a travaillé sur deux photos différentes du même échantillon.

On en conclut normalement que l'écart observé entre l'opérateur N° 3, d'une part, et ses deux collègues, d'autre part, est imputable à une manière de travailler différente, puisque cet écart excède les valeurs théoriquement possibles

Cette conclusion est renforcée par le fait que les histogrammes des opérateurs N° 1 et N° 2 sont pratiquement confondus.

Il semble donc bien que les résultats de l'expérimentateur N°3 soient systématiquement plus faibles que les autres.

Pour éclaircir cette question, nous avons procédé à une nouvelle comparaison des opérateurs N° 2 et N° 3 en utilisant des photos différentes, d'un autre noir, à savoir un noir ELFO Cabot ozonisé.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

NOIR E L F O traité				
Expérimentateur	Diamètre D_m	Diamètre T	Ecart quadratique moyen par rapport à la moyenne	
	(en ångströms)	(en ångströms)	D_m	T
2	180,8	198,1	4,3 %	7,8 %
3	195,8	229,3		
Moyenne	$D_m = 189,4$	$\overline{T} = 212,5$		

On remarque que, si les écarts restent toujours du même ordre de grandeur, le sens en est changé : la courbe relevée par l'expérimentateur (3) n'est pas systématiquement décalée vers les petites particules...

2.5.4. CONCLUSION

Les hasards du dénombrement ont une grosse influence et le diamètre arithmétique moyen D_m n'est guère connu qu'à $\pm 5\%$ près.

2.6. RESULTATS

Référence	D_m Å	σ Å	T Å	T' Å	D_m moyen
E_0P	207,75	51,8	233,72	246,63	218,5
E_0P	210	54,96	241,2	242	
E_0P	230,55	64,2	267,98	255,56	
E_0P	225,73	65,8	264,68	282,09	
E_0PB	180,85	40,2	198,1	205,95	188,3
E_0PB	195,80	56,1	229,3	246,57	
$\left\{ \begin{array}{l} E_0S_1OH \\ E_0S_1OF \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 234,7 \\ 233,05 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 58,5 \\ 66 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 264,53 \\ 291,40 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 280,12 \\ 343,78 \end{array} \right.$	209,5
E_0S_2O	210,3	57,1	241,31	256,61	
E_0S_3OH	204,4	54,6	234,02	249,38	
$\left\{ \begin{array}{l} E_0S_4OH \\ E_0S_4OF \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 200,1 \\ 233,05 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 56,8 \\ 66 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 222,4 \\ 274,06 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 251,09 \\ 288,96 \end{array} \right.$	
E_0S_4OFH	196,2	57,2	273,9	257,73	
$\left\{ \begin{array}{l} E_0S_5OH \\ E_0S_5OF \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 188,2 \\ 242,1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 52,6 \\ 66,1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 217,9 \\ 278,7 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 233,05 \\ 296,94 \end{array} \right.$	
$\left\{ \begin{array}{l} E_0S_6OH \\ E_0S_6OF \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 197,45 \\ 209,40 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 58,9 \\ 46,5 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 233,9 \\ 230,24 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 254,03 \\ 242,88 \end{array} \right.$	
E_0S_7OH	198,6	42,7	217,18	227,05	
$\left\{ \begin{array}{l} E_0S_8OH \\ E_0S_8OF \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 203,75 \\ 195 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 51,8 \\ 43,1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 230,74 \\ 214,07 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 245,18 \\ 223,93 \end{array} \right.$	
$\left\{ \begin{array}{l} E_0S_9OH \\ E_0S_9OF \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 218,2 \\ 198,6 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 35,6 \\ 43,7 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 245,08 \\ 214,91 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 281,31 \\ 230,48 \end{array} \right.$	
E_0S_9OHF	199	42,3	225,17	274,53	
Moyenne de D_m "H" = 207,1 Å } Moyenne de D_m "F" = 218,5 Å }provenant des mêmes solutions					

Les résultats sont rassemblés dans le tableau précédent.

2.6.1. COMPARAISON DES DIAMETRES MOYENS, AVANT ET APRES OZONISATION

	moyenne Dm en Å	nombre de déterminations n	erreur absolue sur Dm
Avant ozonisation	218,5	4	5,5 Å
Après ozonisation	209,5	17	2,5 Å

Il n'y a qu'une chance sur 100 pour que l'erreur sur la différence entre les diamètres moyens "avant" et "après" ozonisation : ΔD_m soit supérieure à $\xi = (5,5 + 2,5) = 8 \text{ Å}$

$$\text{or } \Delta D_m = 9 \text{ Å} > 8 \text{ Å}$$

En conséquence l'ozonisation du noir de carbone a fait légèrement diminuer le diamètre arithmétique moyen des particules qui ont probablement été rongées par l'ozone.

Remarque : le broyage de la poudre entraîne une diminution du diamètre moyen D_m liée sans doute à une usure par abrasion de la surface des grains. Cela n'a rien d'étonnant, qualitativement, mais le chiffre obtenu pour la poudre broyée, soit $D_m = 188,3 \text{ Å}$, pose un grave problème quand on le compare à celui des noirs oxydés: tous les échantillons ozonisés ayant été d'abord broyés, il semblerait plus logique de comparer le diamètre moyen des noirs ozonisés avec le diamètre moyen des poudres broyées, plutôt qu'avec celui des poudres brutes. Nous passerions alors de $188,3 \text{ Å}$ à $209,5$, l'oxydation se traduisant paradoxalement par une augmentation sensible du diamètre moyen... Un tel résultat ne peut naturellement pas s'expliquer par un grossissement de chacune des particules, les groupes COOH n'ayant pas un tel encombrement. Mais il ne peut pas s'expliquer non plus par la disparition des particules les plus petites: certes un tel processus permettrait la croissance de $D_m = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i}$ malgré la décroissance générale de d_i ,

mais le pouvoir séparateur de notre microscope nous permet d'affirmer que, même les plus petites particules de noir E L F O ne sont pas susceptibles de disparaître par une oxydation aussi modérée que la nôtre. Dans ces conditions, nous sommes obligés de mettre en doute la valeur $\overline{D_m} = 188,3$ ångströms obtenue par la poudre broyée: elle ne résulte en effet que de deux déterminations dont l'une portait sur 500 particules seulement; elle est donc entachée d'une erreur de l'ordre de 10 ångströms, sans compter l'erreur de 3 %, soit 7 ångströms, liée à l'aspect expérimental de la détermination (§ 2.4.3.). Enfin, le broyage peut avoir été plus ou moins poussé selon les cas; en particulier, le broyage avant ozonisation par voie humide a toujours été assez sommaire, moins intense que celui qui a servi à préparer les deux échantillons intitulés "poudre broyée".

En définitive, nous retiendrons les résultats obtenus en comparant la poudre ozonisée avec la poudre non broyée.

2.6.2. COMPARAISON DES DIAMETRES MOYENS DU HAUT "H" ET DU FOND "F" (DEFINIS AU § 1.2.3.)

Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous, les erreurs sur $\overline{D_m}$ ayant été calculées comme ci-dessus.

	Moyenne de $\overline{D_m}$ (en ångströms)	Nombre d'expériences n	Erreur absolue sur $\overline{D_m}$ (en ångströms)
"H"	207,1	6	$\frac{10,3}{\sqrt{6}} = 4,2$
"F"	218,5	6	$\frac{10,9}{\sqrt{6}} = 4,4$

Il n'y a qu'une chance sur 100 pour que l'erreur sur la différence des diamètres moyens soit supérieure à $4,2 + 4,4 = 8,6$ ångströms.

$$\text{Or } \Delta_1 \overline{Dm} = (\overline{Dm}_F - \overline{Dm}_H) = 11,4 \text{ \AA} > 8,6 \text{ \AA}$$

Nous pouvons donc affirmer avec certitude que :

$$\overline{Dm}_F > \overline{Dm}_H$$

En d'autres termes, le diamètre moyen des particules constituant la partie surnageante du sol est plus petite que celui des particules qui constituent "la boue". Ce résultat est logique, en effet :

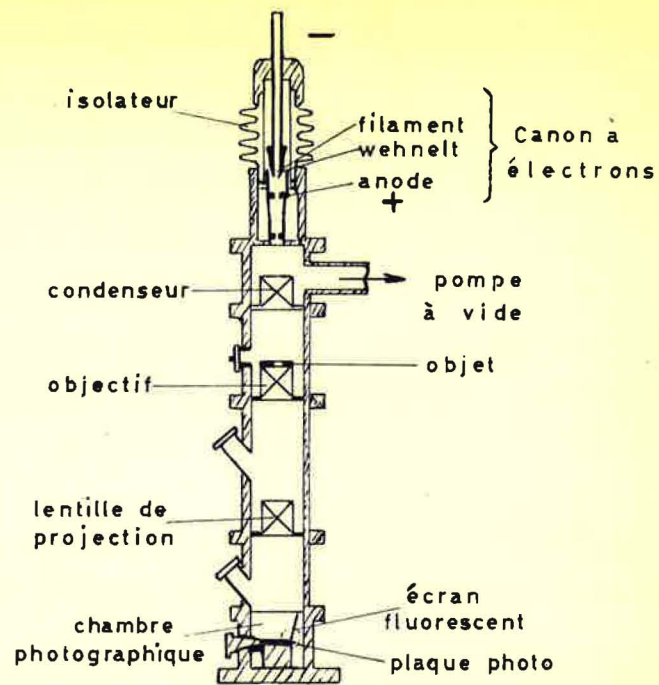
a) Les grains les plus gros, par conséquent les plus lourds auront une tendance nettement plus marquée à la décantation.

b) La surface spécifique est proportionnellement d'autant plus importante que le grain est plus fin. Par conséquent plus la particule est petite, plus l'attaque est importante et plus le nombre de groupements ionisables COOH fixés sur la surface est grand quand on le rapporte au poids de la particule. Tout cela confère un caractère hydrophile plus marqué aux granules de petit diamètre (ce point sera vérifié au chapitre IV § 4.4.). :

Remarque : Le diamètre moyen de la poudre non ozonisée \overline{Dm}_P est le même que celui du "Fond"

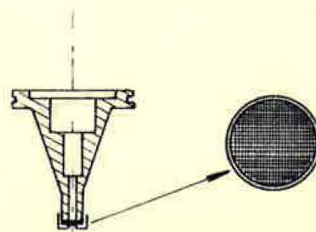
$$\overline{Dm}_P = \overline{Dm}_F = 218,5 \text{ \AA} ,$$

mais cela ne peut être dû^{qu'} au hasard des dénombrements: les particules constituant le fond ont probablement été plus ou moins rongées par l'ozone, mais les plus petites étant passées dans la partie surnageante le diamètre moyen reste peu différent de ce qu'il était avant oxydation.



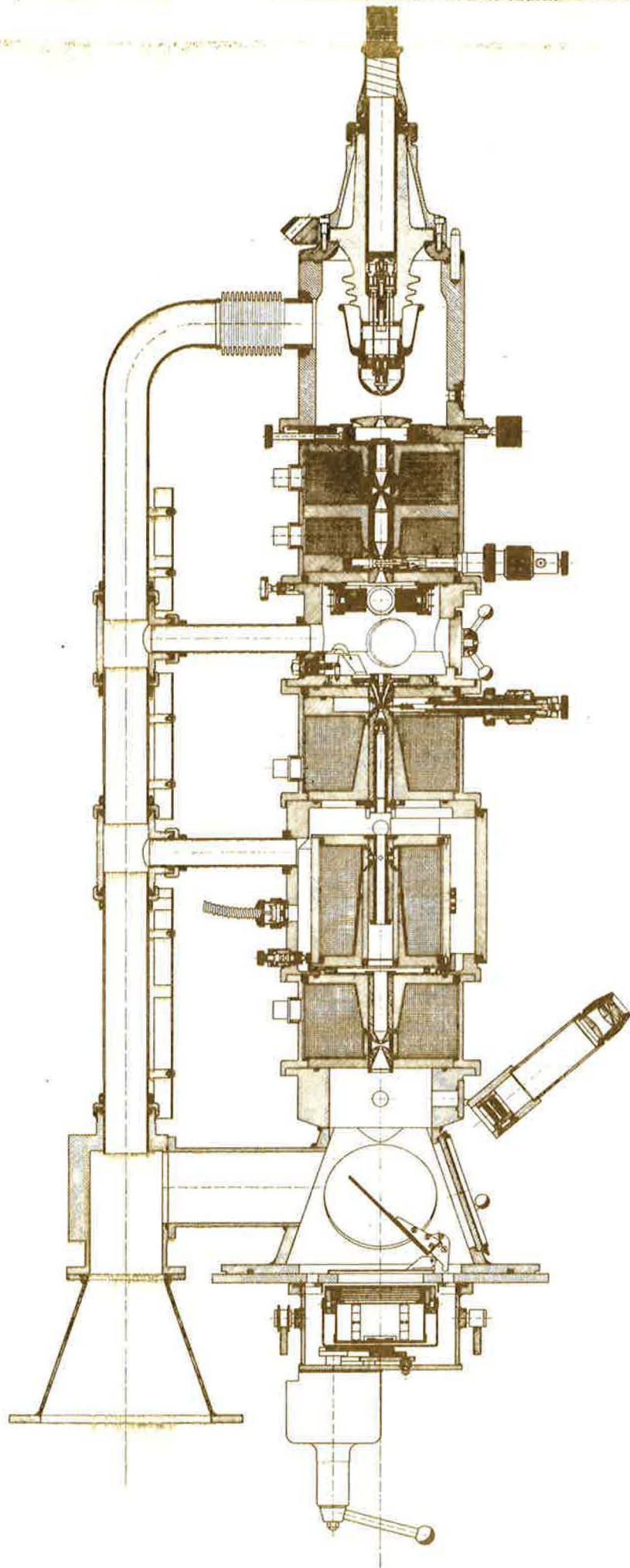
A

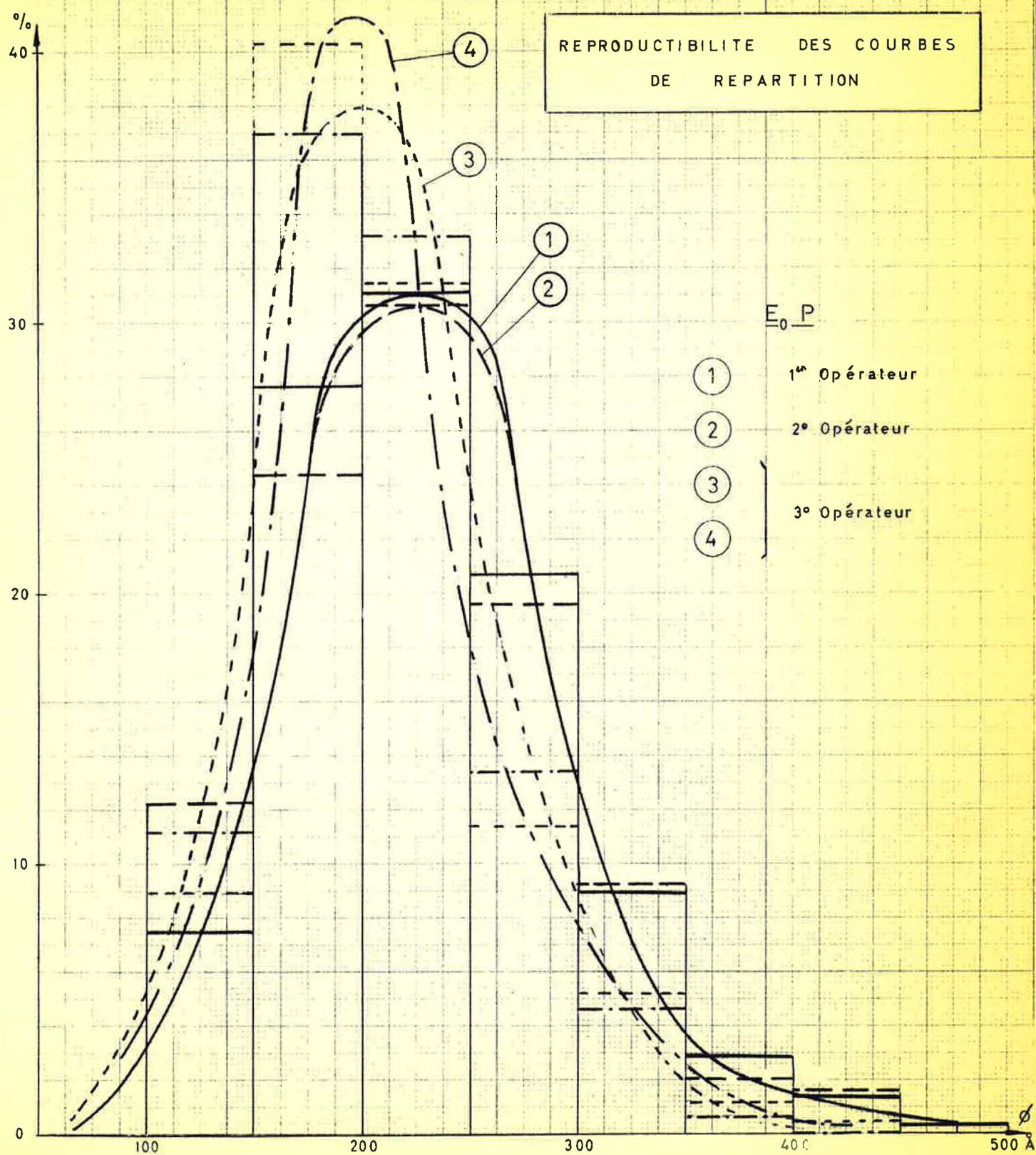
Coupe schématique d'un microscope électronique

cartouche
et grille porte objet

B

Détail du porte échantillon



REPRODUCTIBILITE DES COURBES
DE REPARTITION

– Chapitre troisième –

ETUDE PAR DIFFRACTION X

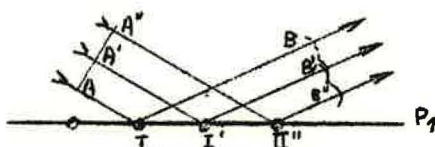
ETUDE PAR DIFFRACTION X

3.1. RAPPEL : NOTIONS THEORIQUES DE BASE

3.1.1. FORMULE DE BRAGG :

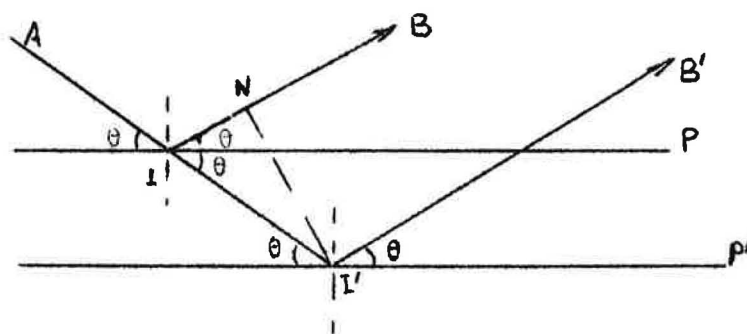
Considérons un cristal unique et soit $P_1, P_2 \dots P_n$ les plans réticulaires d'une même famille. La réflexion des rayons X sur chaque plan réticulaire P_1 suit les lois de la réflexion normale, ainsi qu'il est facile de le voir en cherchant l'enveloppe des ondelettes sphériques diffractées par les noeuds du plan P_1 : les chemins optiques AIB, A' I' B', A'' I'' B'' sont égaux,

quelle que soit la longueur d'onde λ du rayonnement X incident supposé monochromatique.



Mais l'absorption des rayons X par la matière est si faible que le pinceau incident pénètre profondément dans le cristal. De nombreux plans réticulaires

participent donc à la diffraction et émettent chacun un rayon réfléchi dans la même direction privilégiée, à savoir la direction symétrique de la direction incidente par rapport à la normale au point d'incidence. Ces rayons réfléchis ne sont généralement pas en phase et se détruisent mutuellement par interférence, sauf si la différence de marche δ entre les rayons correspondant à deux plans réticulaires consécutifs P et P' est égale à un nombre entier de longueur d'onde :



En admettant que l'indice de réfraction soit pratiquement égal à l'unité, ce qui est admissible pour une radiation de très courte longueur d'onde, nous pouvons calculer la différence de marche δ :

$$\delta = II' - IN = II'(1 - \cos 2\theta) = \frac{d}{\sin \theta} \cdot 2\sin^2 \theta = 2d \cdot \sin \theta$$

et écrire qu'il faut avoir en désignant par n un nombre entier

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta$$

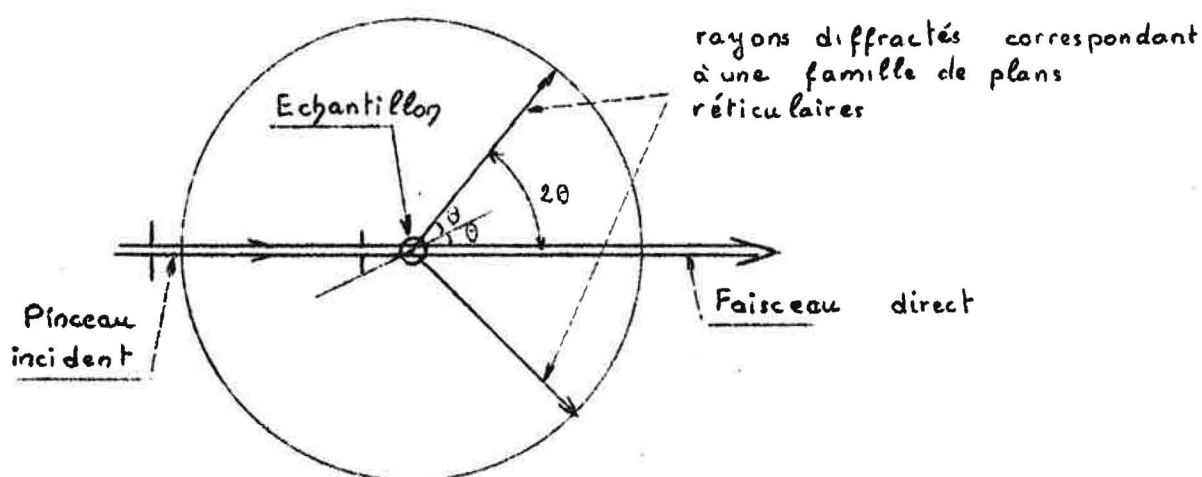
Cette relation, dite relation de Bragg, permet, si l'on connaît la longueur d'onde des rayons X utilisés, de mesurer les distances interréticulaires d_i , connaissant les angles de diffraction θ_i

$$n \cdot \lambda = 2d_i \cdot \sin \theta_i$$

3.1.2. LES DIAGRAMMES DE POUDRES

3.1.2.1. Généralités :

En fait, nous n'opérons pas sur un monocristal de grandes dimensions, mais sur une poudre. Que chaque grain soit composé d'un seul microcristal, ou de beaucoup de petits cristallites, un échantillon de poudre est toujours constitué d'un très grand nombre de cristallites placés les uns par rapport aux autres d'une manière statistiquement désordonnée. Quelle que soit la longueur d'onde du rayonnement monochromatique incident il y en a toujours un certain nombre qui possèdent une orientation correspondant à un angle de réflexion Θ satisfaisant à la relation de Bragg $\lambda = 2d \cdot \sin \Theta$, où d est la distance des plans réticulaires intéressés.



Les rayons diffractés sur cette famille de plans réticulaires par les divers cristallites couvrent la surface du cône de révolution ayant pour axe le rayon incident et pour demi-angle au sommet l'angle 2Θ . Le même raisonnement peut se répéter pour les autres familles de plans réticulaires.

Finalement, la diffraction des rayons X par une poudre micro-cristalline fait apparaître une série de cônes émergents coaxiaux dont les demi-angles au sommet sont caractéristiques de la poudre.

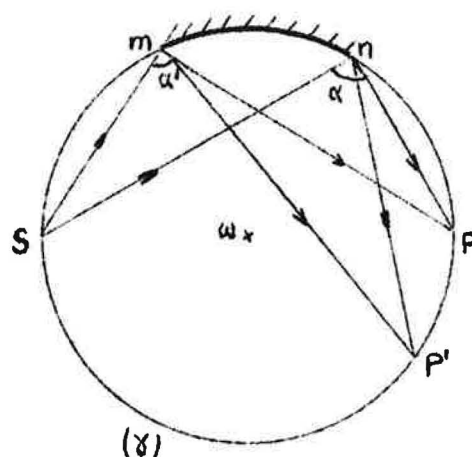
3.1.2.2. La méthode Debye-Scherrer

C'est une méthode qui permet d'enregistrer l'ensemble des rayons diffractés: pour cela, on enroule un film photographique sur un cylindre de faible hauteur dont l'axe, normal au rayon incident, passe par l'échantillon supposé réduit à un point. Les cônes formés par les rayons diffractés coupent le film suivant une série de courbes: sur la bande développée, il apparaît, outre une tache centrale correspondant au faisceau direct, une série d'anneaux correspondant chacun à un cône de diffraction, donc à une famille particulière de plans réticulaires. (Le diamètre horizontal de l'anneau est égal à $4 R \sin \theta$, R étant le rayon du cylindre).

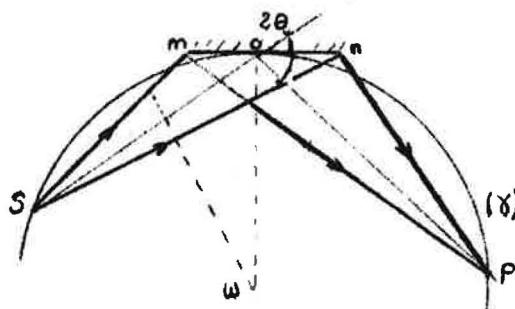
La chambre de diffraction Debye-Scherrer comprend trois éléments: le collimateur qui définit le pinceau de rayons incidents, le cylindre sur lequel est enroulée la pellicule photographique et le support de l'échantillon. Ce dernier est, le plus souvent préparé sous la forme d'un bâtonnet que l'on centre exactement sur l'axe de la chambre. Cette méthode ne permet cependant pas de déterminer avec précision la position d'une raie diffuse, ni d'évaluer l'intensité de chaque anneau avec un temps de pose relativement court. C'est ainsi qu'on a été amené à réaliser des montages par réflexion, intenses et précis grâce aux dispositifs de focalisation.

3.1.2.3. La chambre à focalisation

Considérons les points S, m, n, P, P'... situés sur un même cercle (γ) de centre (ω); de chaque point de l'arc "mn", le segment SP est vu sous le même angle α et de même le segment SP' sous le même angle α' .



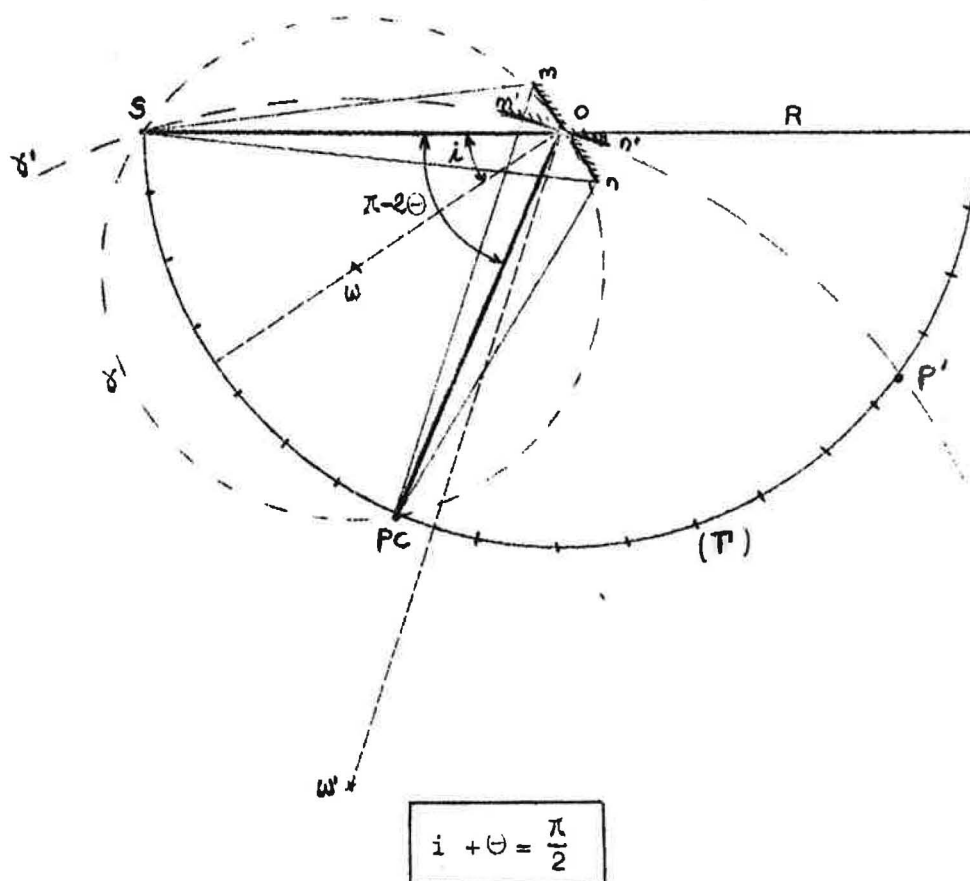
Par conséquent, si nous plaçons en S la source d'un faisceau divergent monochromatique tombant sur la totalité de la surface cylindrique mn d'un échantillon de poudre, les rayons diffractés par chaque point de la surface, et qui correspondent à un angle Θ de Bragg, convergeront tous en un point P situé sur le cercle et tel que $\alpha = \widehat{SmP} = \pi - 2\Theta$. Plus généralement, à chaque famille de plans réticulaires d'équidistance d, d', d''... correspond un angle de Bragg bien défini Θ , Θ' , Θ'' ... et, par conséquent, un point de focalisation P, P', P''... situé sur le cercle (X) passant par les points Smn. Les chambres à focalisation permettent ainsi de concentrer en une raie étroite toute l'énergie contenue dans un faisceau incident de large ouverture angulaire. Fondé sur le fait que l'angle des rayons incident et diffracté est constant, le raisonnement n'est cependant rigoureux que si l'échantillon a une surface courbe. En fait, il est plan mais on confond la surface cylindrique mn avec une portion du plan tangent: cette méthode approchée est valable dans la mesure où l'ouverture angulaire du faisceau incident est assez petite, ce qui est pratiquement toujours le cas.



3.1.2.4. Le goniomètre par réflexion

Les propriétés de focalisation des rayons diffractés par une surface plane ont notamment été mises à profit dans le montage spécial appelé "goniomètre": au lieu d'enregistrer sur film l'ensemble du diagramme de diffraction, on utilise un compteur, par exemple un compteur Geiger Muller, pour enregistrer l'intensité X diffractée dans la direction faisant un angle 2θ avec le pinceau incident. Un goniomètre permet de repérer avec précision la position du bras supportant le compteur, donc de tracer la courbe de l'intensité diffractée en fonction de l'angle θ , à la seule condition pratique que l'angle θ ne tombe pas au dessous de 8 à 9° .

Schématiquement, l'échantillon possède une face antérieure plane verticale mn tournant avec une certaine vitesse angulaire autour d'un axe vertical O passant par son centre; le compteur C décrit un cercle gradué (Γ) en tournant autour du même axe avec une vitesse angulaire double; la source monochromatique de rayons X divergents est un point S du cercle (Γ). Les positions initiales sont réglées de telle sorte que la face antérieure mn de l'échantillon soit constamment perpendiculaire à la bissectrice $O\omega$ de l'angle \widehat{SOC} .



L'intensité diffractée détectée par le compteur C passe par un maximum toutes les fois que l'angle \widehat{SOC} vaut $(\pi - 2 \theta_i)$, en désignant par θ_i l'angle de Bragg correspondant à l'une des distances interréticulaires d_i ; de plus, tous les rayons diffractés par la surface mn sont alors focalisés en P sur la fente d'entrée du compteur C, car le raisonnement du paragraphe 3.1.2.3. montre que $OS = OP$ quand la normale Om est en même temps bissectrice de l'angle de diffraction $\widehat{SOP} = \pi - 2\theta$.

Cette démonstration appelle une importante remarque . A chaque position de l'échantillon correspond un cercle (γ) passant par S et tangent en O à la surface mn de l'échantillon : c'est sur ce cercle que se trouvent les points de focalisation P, P', P'' correspondant aux distances interréticulaires $d, d', d'' \dots$ Il ne faudrait pas dire que P, P', P'' sont toujours sur le cercle (Γ) du goniomètre.

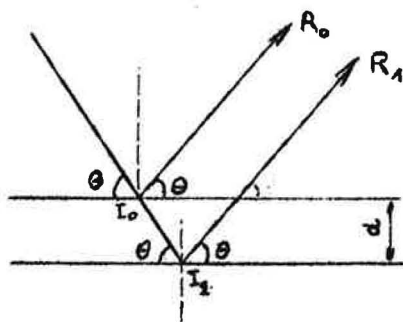
Mais, quand l'angle d'incidence i varie, le cercle (γ) se déforme et les points $P, P', P'' \dots$ se déplacent sur les droites fixes $OP, OP', OP'' \dots$: chacun de ces points, à tour de rôle, vient coïncider sur le cercle (γ) avec la fente d'entrée du compteur C.

3.1.3. INFLUENCE DE LA DIMENSION DU CRISTAL DIFFRACTANT

La formule de Bragg semble indiquer qu'un faisceau de rayons X monochromatiques ne peut se réfléchir sur un système de plans réticulaires que si l'angle Θ prend des valeurs parfaitement déterminées $\Theta_1, \Theta_2 \dots \Theta_n$ telles que $n\lambda = 2d \cdot \sin \Theta$. En fait, la dimension du cristal joue un grand rôle: le spectre de diffraction X n'est formé de raies très intenses et sans épaisseur que si le cristal peut être considéré comme infini* et sans défaut*. Les raies s'élargissent et s'atténuent d'autant plus que le cristal est plus petit (ce qui diminue le nombre des rayons réfléchis qui interfèrent) et plus mal cristallisé.

Si on suppose que la cristallisation est parfaite, l'élargissement de certaines raies peut être utilisé pour déterminer la taille des cristallites.

(*) Compte tenu du pouvoir de pénétration des rayons X, le cristal peut être considéré comme infini si le nombre de plans réticulaires d'une même famille dépasse un millier.



Considérons, en effet, un pinceau monochromatique incident faisant un angle Θ quelconque avec une famille de plans réticulaires; soit $R_0 R_1 \dots R_n$ les rayons réfléchis par les plans réticulaires successifs et $\Psi, 2\Psi \dots n\Psi$ les différences de phases existant entre ces rayons.

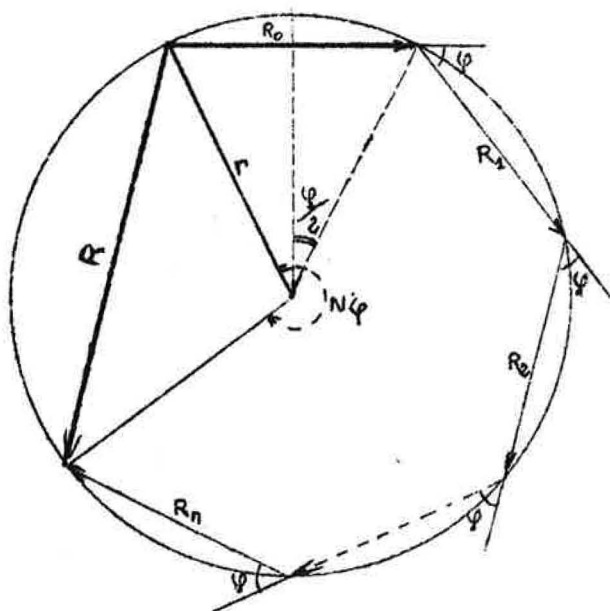
En désignant par δ la différence de marche entre deux rayons consécutifs, calculée au paragraphe 3.1.1., nous avons :

$$\Psi = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \delta = \frac{4\pi d \cdot \sin \Theta}{\lambda}$$

En négligeant l'absorption des rayons X, donc en admettant que les ondes $R_0, R_1 \dots R_n$ aient même amplitude A_0 , l'expression de l'onde résultante R s'écrit :

$$y_R = A_{OR} \cdot \sin(\omega t - \Phi) = A_0 \cdot \sum_{n=0}^{n=N} \sin\left(\omega t - \frac{4\pi n d \sin \Theta}{\lambda}\right)$$

La construction de Fresnel permet un calcul facile de l'amplitude A_{OR} résultante. En désignant par r le rayon du cercle dans lequel s'inscrit la ligne polygonale régulière formée par les vecteurs représentatifs des ondes élémentaires $R_0 R_1 \dots R_n$, nous voyons sur la figure que :



$$\begin{cases} A_{OR} = 2r \cdot \sin\left(\frac{N\Psi}{2}\right) \\ A_0 = 2r \cdot \sin\left(\frac{\Psi}{2}\right) \end{cases}$$

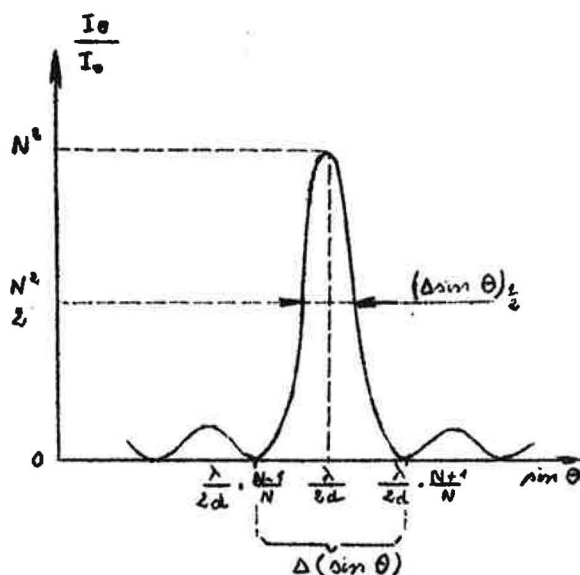
$$\text{d'où } \frac{A_{OR}}{A_0} = \frac{\sin\left(\frac{N\Psi}{2}\right)}{\sin\frac{\Psi}{2}}$$

En fait, c'est le rapport des intensités qui nous importe; nous voulons voir comment

il varie en fonction de Θ , pour λ et d donnés. Or, nous avons :

$$\frac{I_{\Theta}}{I_0} = \left(\frac{A_{OR}}{A_0} \right)^2 = \frac{\sin^2\left(\frac{N\varphi}{2}\right)}{\sin^2\left(\frac{\varphi}{2}\right)} = \frac{\sin^2\left(\frac{2\pi N \cdot d \cdot \sin\Theta}{\lambda}\right)}{\sin^2\left(\frac{2\pi d \cdot \sin\Theta}{\lambda}\right)} = f(\Theta)$$

et l'étude de cette fonction $f(\Theta)$ permet la construction du graphe : la fonction $f(\Theta)$ s'annule pour les valeurs de Θ qui annulent le numérateur sans annuler le dénominateur, soit pour



$$\frac{2\pi d \cdot N \cdot \sin\Theta}{\lambda} = k\pi \text{ ou } \sin\Theta = k \cdot \frac{\lambda}{2Nd}$$

en donnant à k toutes les valeurs entières non multiples de N , car ces dernières annulent aussi le dénominateur. En ce dernier cas, la fonction $f(\Theta)$ prend la forme indéterminée $\frac{0}{0}$, à savoir $\frac{\sin^2(Nr\pi)}{\sin^2(r\pi)}$, mais on voit aisément par un passage à la limite que la vraie valeur est N^2 . On en conclut

que la raie de diffraction est centrée sur $\frac{\lambda}{2d}$ et que sa largeur à la base vaut $\Delta(\sin\Theta) = \frac{\lambda}{Nd}$ dans l'échelle des $\sin\Theta$.

En conséquence, on peut connaître le nombre N de plans réticulaires d'une certaine famille d'après la largeur de la raie correspondante dans l'échelle des $\sin\Theta$ grâce à la relation

$$N = \frac{\lambda}{d \cdot \Delta(\sin\Theta)}$$

et en déduire la taille minimale Nd du cristallite.

Cette formule est, à peu de choses près, identique à celle de Sherrer; mais, comme nos cristallites sont vraiment très petits, nous avons préféré établir une formule absolument générale ne supposant pas que l'angle Θ soit nécessairement voisin d'un angle de Bragg.

Ce raisonnement appelle trois remarques :

a/ Il s'agit bien d'une valeur minimale de l'épaisseur du cristallite, car, en fait, le réseau n'est pas parfait et son imperfection contribue à l'élargissement des raies, d'ailleurs dissymétriquement dans l'échelle des $\sin \Theta$.

b/ Malheureusement, d'un point de vue pratique, mesurer la largeur de la raie à la base est illusoire, car le tracé se confond progressivement avec le fond continu. La précision est sans doute meilleure en relevant la largeur à mi-hauteur, désignée par le symbole $(\Delta \sin \Theta)_{\frac{1}{2}}$ et en la multipliant par un facteur convenable pour obtenir la largeur à la base. D'après les courbes tracées pages 93-94 à l'échelle le facteur en question pourrait être égal à 2,2 pour les très petits cristallites de noir de carbone que nous avons à étudier.

c/ Le raisonnement précédent, d'autre part, serait rigoureux pour une poudre composée de cristallites ayant tous la même épaisseur N_d . En fait, il n'en est certainement pas ainsi et on peut se demander quelle est la signification physique de l'épaisseur ainsi calculée pour une poudre réelle. Guinier a montré (P 473 Théorie et Technique de la radiocristallographie) que l'on obtenait ainsi une moyenne pondérée

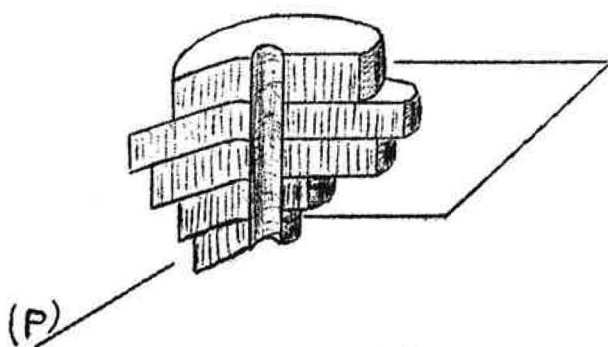
volumétriquement. Plus précisément, divisons chaque cristallite en cylindres élémentaires perpendiculaires au plan graphique.

Soit $dv = g(h)dh$, le volume total de matière contenu dans l'ensemble des cylindres élémentaires de hauteur comprise entre h et $h + dh$, la méthode précédente

$$\bar{N}_d = \frac{\int_0^\infty h \cdot g(h) \cdot dh}{\int_0^\infty g(h) dh} = \frac{1}{V} \int_0^\infty h \cdot g(h) dh$$

donne :

où V est le volume total de l'échantillon de poudre.



3.2. APPAREILLAGE MIS EN OEUVRE

Des essais réalisés par la méthode photographique DEBYE-SCHERRER n'ayant donné aucun résultat valable, les diagrammes ont été enregistrés finalement sur des diffractomètres à compteur proportionnel ou à scintillations que nous décrirons ci-dessous. Nous apprécierons ensuite la reproductibilité des courbes obtenues.

3.2.1. DIFFRACTOMETRE A COMPTEUR PHILIPS PW 1010

Nos diagrammes ont été réalisés en majeure partie dans les laboratoires du "Centre d'Etudes des Poussières du Centre Midi" à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne par Monsieur RICHARD sous la direction de Monsieur MOREAU.

L'appareil utilisé est un Philips PW 1010 qui donne des diagrammes de diffraction par réflexion. Une source F de rayons X, ponctuelle ou linéaire, au choix, émet un faisceau divergent qui tombe sur la surface plane de l'échantillon P. Ce dernier tourne autour de l'axe O du goniomètre; le faisceau réfléchi est repris par un tube-compteur proportionnel qui se déplace le long du goniomètre C avec une vitesse angulaire double

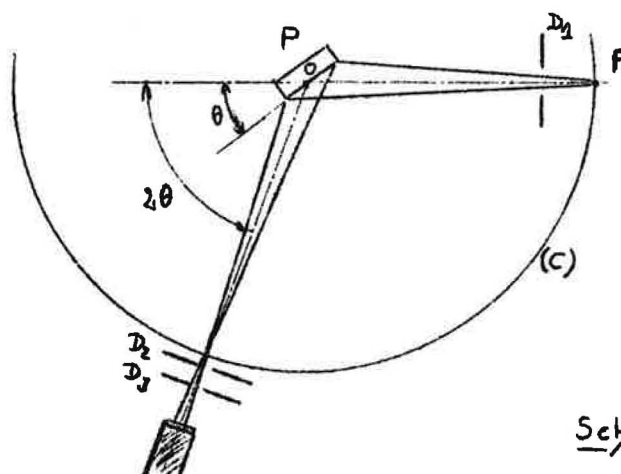
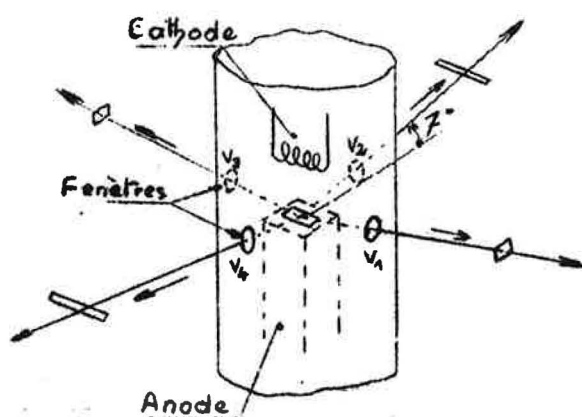


Schéma 1

Plus précisément, ce diffractomètre Philips PW 1010 comporte trois parties que nous allons décrire plus en détail :

3.2.1.1. Le générateur de rayons X

Le tube à rayons X est un tube scellé à anticathode de cobalt refroidie par circulation d'eau : tous nos diagrammes ont donc été réalisés avec la longueur d'onde K_{α} du cobalt, soit $\lambda = 1,7889$ Ångströms. Le tube fonctionne sous une tension redressée de 12 kV avec un courant anodique de 12 mA : ces valeurs sont stabilisées à 0,1% près pour des variations de $\pm 10\%$ de la tension.

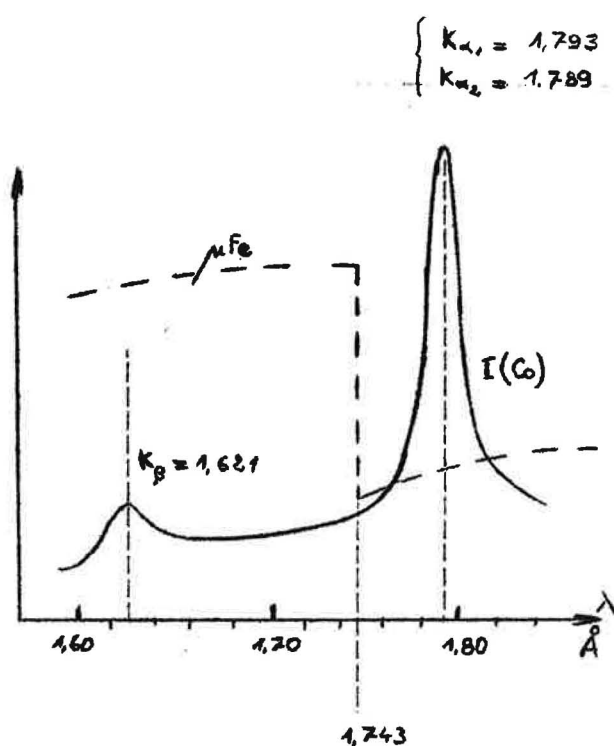


Le tube est muni de quatre fenêtres en mica-beryllium par lesquelles émergent les rayons X. Le foyer, à grande luminance et à charge homogène, a des dimensions réelles de 2×12 mm, mais il est vu à travers ces fenêtres sous une incidence moyenne de 7° , ce qui permet d'obtenir deux foyers apparents ponctuels et deux foyers apparents linéaires : plus précisément les fenêtres V_1 et V_3 fournissent des foyers apparemment ponctuels de :

$2 \times 12 \cdot \sin 7^\circ = 2,3,122$ mm
tandis que les fenêtres V_2 et V_4 fournissent des foyers apparemment linéaires de :

$$12 \times 2 \cdot \sin 7^\circ = 12,0,122$$
 mm

Seuls les foyers linéaires sont utilisés dans le cas d'enregistrements au diffractomètre, la source linéaire étant naturellement parallèle à l'axe de rotation du goniomètre.



La fente de divergence D_1 (schéma 1) limite à 1° l'ouverture angulaire du faisceau qui tombe alors sur la surface plane de l'échantillon à analyser après avoir traversé un filtre en fer; ce dernier permet d'éliminer la raie K_β du cobalt puisque la discontinuité K de la courbe d'absorption du fer se situe entre les raies K_β et K_α du cobalt; le filtre est placé à l'émission et non à la réception, ce qui permet, d'après le constructeur, un gain d'énergie de l'ordre de 10 %.

Deux grilles de parallélisme, c'est à dire deux ensembles de feuilles métalliques minces perpendiculaires à l'axe du goniomètre, limitent enfin à $2^\circ 12'$ l'ouverture angulaire du faisceau X parallèlement à l'axe de rotation; l'une des grilles est placée avant la fente D_1 et l'autre entre les fentes D_2 et D_3 . Un tel dispositif améliore le pouvoir de résolution du goniomètre.

3.2.1.2. Le goniomètre

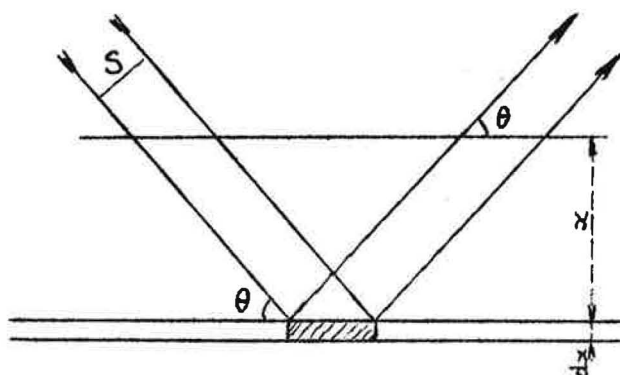
L'échantillon et le compteur tournent simultanément autour de l'axe horizontal du goniomètre; double de celle de l'échantillon, la vitesse de rotation du compteur peut prendre, au choix, l'une des valeurs suivantes : $1/8$ - $1/4$ - $1/2$ - 1 et 2° par minute, selon la complexité du diagramme de diffraction et la précision souhaitée. La qualité du couplage mécanique entre compteur et porte-échantillon permet une lecture directe des angles 2θ à $0,01^\circ$ près grâce à un vernier.

La poudre étudiée est soigneusement tassée dans un porte-échantillon en forme de cupule circulaire peu profonde (3mm à 2/10 de mm) jusqu'à ce qu'elle "tienne" dans n'importe quelle position du porte-échantillon; la surface est ensuite aplanie à l'aide d'une lame de verre parfaitement propre; le porte-échantillon est alors mis en place. Un dispositif d'entraînement spécial permet de le faire tourner dans son plan autour d'un axe perpendiculaire à celui du goniomètre; les effets d'une orientation préférentielle éventuelle des grains de poudre sont ainsi éliminés.

Après diffraction, le rayonnement est repris par un compteur proportionnel, où l'impulsion enregistrée est proportionnelle à l'énergie du photon diffracté. Deux diaphragmes sont interposés entre le goniomètre et le compteur : une fente D_2 ou fente de réception, une fente D_3 ou fente de dispersion; cette dernière sert à éliminer le rayonnement dispersé, le compteur ne pouvant recevoir que le rayonnement diffracté par la surface de l'échantillon.

L'épaisseur de ce dernier a une grande importance pratique.

Considérons, en effet, un pinceau incident monochromatique de section droite S , la couche de poudre dx , à la profondeur x , diffracte une intensité



$$dI = K \frac{S dx}{\sin \theta} \exp\left(-\frac{2 \mu_p x}{\sin \theta}\right)$$

où K est un facteur de proportionnalité; la longueur du chemin suivi à travers la poudre étant, au total, égale à $\frac{2x}{\sin \theta}$.

Si l'échantillon est assez épais l'intensité totale diffractée a pour expression :

$$I = \int_0^{\infty} dI = \frac{KS}{2 \mu_p}$$

Elle est donc indépendante de l'angle θ . Sinon, l'intensité serait anormalement petite pour les grands angles. Il serait donc souhaitable d'utiliser des échantillons épais, mais, en pratique, la profondeur de

la cupule a été choisie en fonction de la quantité de poudre dont on disposait. Pour apprécier les erreurs ainsi éventuellement commises, le diagramme de la même poudre a été enregistré successivement avec les divers porte-échantillon.

Nous obtenons des spectres identiques avec les supports de 0,2 et 3 millimètres, ainsi qu'avec le support dépourvu de fond métallique, ce qui justifie notre façon de procéder. Une anomalie s'est manifestée pour la cupule de 1 mm :

- Le fond continu est alors plus important
- Des raies apparaissent pour des angles θ égaux à $25^{\circ}50'$, $38^{\circ}15'$, $49^{\circ}24'$.

Ces deux phénomènes sont dus au fond métallique de la cupule de 1 millimètre : en particulier, les raies correspondent aux raies du chrome contenu dans l'acier inox de cette cupule (schéma 3 page 95) ainsi qu'il a été vérifié en enregistrant le diagramme de diffraction de la cupule seule. (page 96)

3.2.1.3. L'enregistrement

La baie des circuits électroniques comprend l'alimentation du compteur, les échelles de comptage, le circuit intégrateur et, l'enregistreur proprement dit : le compteur de Geiger est alimenté par une tension continue réglable de 700 à 2 000 volts et stabilisée à 0,1 % pour une variation du secteur de ± 10 %. Un autre circuit amplifie les impulsions reçues du compteur Geiger et les dirige sur une échelle de comptage à grand pouvoir de résolution (30 microsecondes) : c'est le temps mort du tube Geiger qui limite les gammes de mesure à 10^4 impulsions par seconde; on peut, d'autre part, opérer le comptage en prédéterminant : soit le temps, soit le nombre d'impulsions. En fait, nous avons toujours utilisé l'enregistreur qui donne, en fonction de l'angle 2θ , le nombre de photons reçus en une seconde .



On peut choisir séparément la sensibilité (6400 - 3200 - 1600 - 800 - 400 - 200) impulsions par seconde pour toute l'échelle et la constante de temps du circuit intégrateur (1-2-4-8-16 secondes) .

L'amortissement ou "constante de temps" du circuit intégrateur est choisi de façon à ce que les courbes ne soient pas trop "accidentées" : il est de l'ordre de quelques secondes, ce qui limite pratiquement la vitesse de rotation du compteur. Des exemples de diagrammes de diffractions sont donnés page 97.

3.2.2. DIFFRACTOMETRE A COMPTEUR C G R THETA 60

Un certain nombre d'essais ont, d'autre part, été faits sur l'ensemble de diffractométrie Théta 60 de la Compagnie Générale de Radiologie. Cet ensemble est analogue à l'appareil Philips PW 1010, mais il en diffère sur deux points essentiels : l'utilisation d'un monochromateur de Guinier et la diffraction par transmission à travers l'échantillon plan.

3.2.2.1. Le générateur de rayons X

Il s'agit encore d'un tube scellé avec anticathode refroidie par circulation d'eau. La tension d'alimentation est réglable de 0 à 60 KV et le courant anodique de 0 à 30 mA, tous deux étant stabilisés à $\pm 0,2 \%$ pour une variation de $\pm 10 \%$ de la tension du secteur. Dans notre cas, l'anticathode est en cuivre, ce qui permet une évacuation facile des calories, donc une augmentation du courant anodique et, par là même, de l'intensité du rayonnement X émis : la charge admissible atteint 45 KV \times 10 mA , soit 450 watts (contre 240 watts pour une anticathode en cobalt) sur un foyer réel de 0,7 x 7 mm. Le tube comprend quatre fenêtres à travers lesquelles le foyer est vu sous un angle de 6° : on dispose donc de deux foyers apparents ponctuels de 0,7 x 0,7 mm et de deux foyers apparents linéaires de 0,07 x 7 mm; ce sont ces derniers qui conviennent pour la diffractométrie.

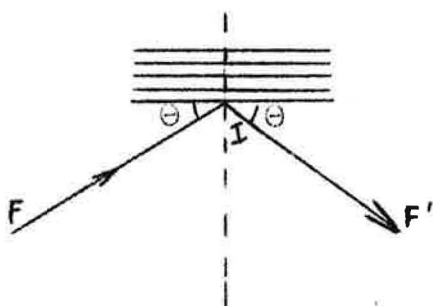
3.2.2.2. Le monochromateur

Le rayonnement X émis par le foyer linéaire F tombe sur un monochromateur de Guinier à cristal courbe qui ne laisse passer que la seule radiation K_{α} du cuivre, de longueur d'onde $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$; le fond continu est éliminé, au même titre que la raie parasite K_{β} .

Rappelons le principe du monochromateur de Guinier : il s'agit d'isoler une radiation de longueur d'onde λ par réflexion sélective sur un monocristal de quartz, conformément à la loi de Bragg $\lambda = 2d \sin \Theta$. Mais l'étroitesse angulaire du domaine de réflexion,

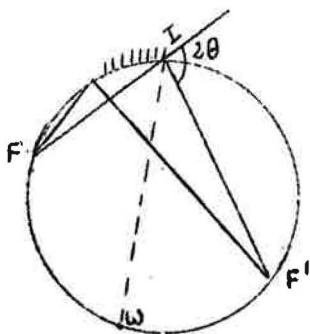
c'est-à-dire la faiblesse de l'écart tolérable sur Θ , interdit en fait l'emploi d'un cristal plan, car le pinceau incident n'est jamais strictement parallèle, et l'énergie monochromatique réfléchie serait proportionnellement très faible.

D'où l'emploi d'une technique de focalisation par cristal courbe.



Plus précisément, cherchons à quelles conditions les rayons de longueur d'onde λ émis par la source F viennent converger en un point F' après réflexion de Bragg sur le cristal de quartz : ils ont tous subi la même déviation 2Θ , ce qui signifie que la surface réfléchissante du cristal coïncide avec le cylindre ayant pour base le cercle FIF' "capable" de l'angle $(\pi - 2\Theta)$. Mais il faut aussi que les bissectrices de l'angle $\widehat{FIF'}$ soient bien perpendiculaires aux plans réticulaires $10\bar{1}1$ du quartz; or, toutes ces bissectrices passent par le milieu ω de l'arc FF', ce qui signifie que les plans réticulaires en question sont, en fait, des cylindres d'axe ω .

En définitive, on taille un monocristal de quartz selon un cylindre de rayon $2R$ et on le cintre ensuite élastiquement dans une



presse de rayon R : ainsi taillée, puis déformée, la lame cristalline a bien une surface réfléchissante de rayon R et des "plans" réticulaires de rayons $2R$, le rapport des longueurs IF et IF' dépend de l'angle α que font les plans réticulaires avec la surface libre de la lame, on rend généralement IF' aussi grand que possible pour faciliter la construction de la chambre de diffraction.

3.2.2.3. Le goniomètre

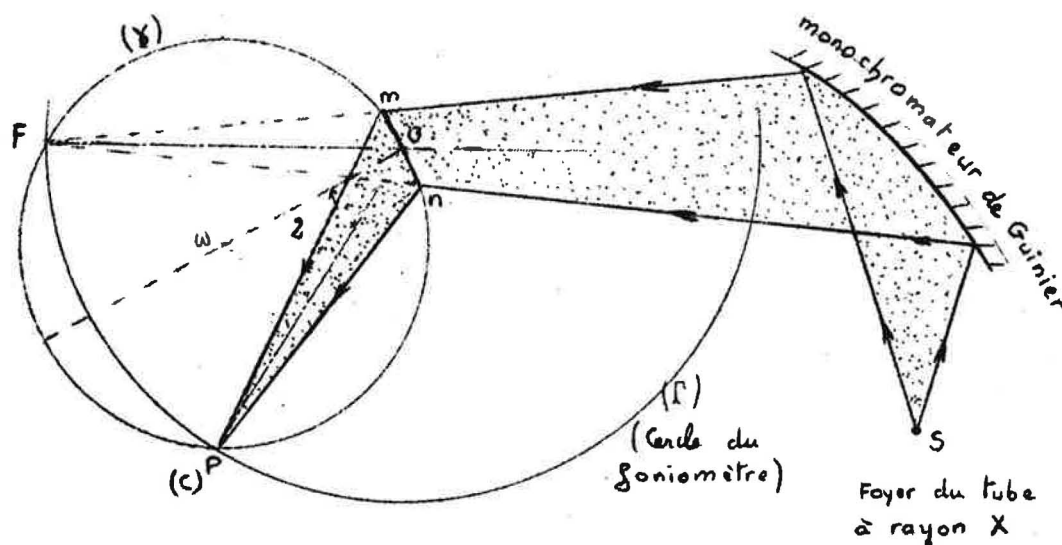
L'axe est vertical et l'on travaille par transmission. Le monochromateur donne de la source S un point virtuel F de focalisation, sur le cercle (Γ) où se déplace le compteur C .

L'interposition de l'échantillon diffractant dévie tous les rayons de la même quantité : les angles \widehat{FmP} , \widehat{FOP} , \widehat{FnP} sont tous égaux à $2\Theta_i$.

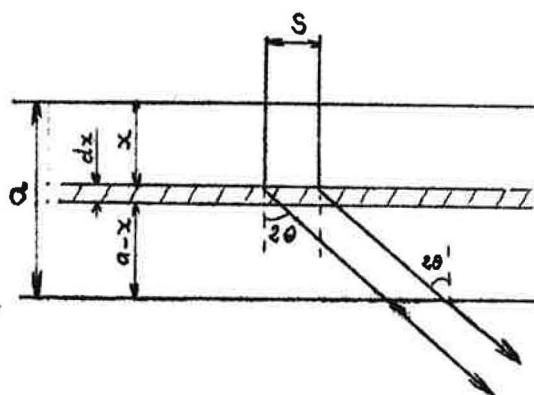
Si l'on assimile l'objet plan mn à un arc du cercle de centre ω passant par FOP , pour que la focalisation des rayons diffractés ait lieu sur le cercle (Γ) du goniomètre, il faut que $O\omega$ soit bissectrice de l'angle \widehat{FOP} ; ce fait entraîne l'égalité des rayons OF et OP , par conséquent : $P_i(\Theta_i)$ est situé sur le cercle de centre O , de rayon OF donc sur le cercle (Γ).

L'échantillon mn doit donc tourner à une vitesse angulaire rigoureusement moitié de celle du compteur.

C'est ce montage par transmission qui est réalisé sur le diffractomètre Theta 60 (Voir schéma page suivante)



Les rayons X reçus par le compteur ont donc traversé entièrement l'échantillon; son épaisseur, a , par conséquent, une grosse importance et elle a été déterminée de façon à ce que le faisceau direct soit réduit dans la proportion de $1/3$. Cette règle résulte du raisonnement suivant :



Soit un pinceau incident monochromatique normal de section droite S . La couche de poudre d'épaisseur dx , à la profondeur x diffracte une intensité

$$dI = K S dx \cdot \exp(-\mu_p x) \cdot \exp\left(-\mu_p \frac{a-x}{\cos 2\theta}\right)$$

ou K est un facteur de proportionnalité
 x le parcours du rayonnement incident
 $\frac{a-x}{\cos 2\theta}$ le parcours du rayonnement diffracté

Si Θ est assez petit pour que $\cos^2 \Theta$ soit peu différent de 1, l'intensité totale diffractée a pour expression :

$$I = \int_0^a dI \propto K.S.a.\exp(-\mu \rho a)$$

Le maximum de I se produit lorsque $a = \frac{1}{\mu \rho}$; dans ce cas le faisceau direct est réduit dans la proportion de 1 à $\frac{1}{e}$, soit approximativement 1/3, puisque $I = I_0 e^{-\mu \rho a}$.

Par conséquent, pour choisir l'épaisseur de l'échantillon sur le diffractomètre Theta 60, l'opérateur envoie le faisceau direct sur le compteur en ayant pris soin d'afficher une très faible sensibilité, puis ajuste expérimentalement l'épaisseur de l'objet de façon à ce que celui-ci, interposé sur le faisceau, ne laisse passer que le tiers de l'intensité incidente. La poudre est, en général, placée entre deux feuilles de mylar de 10 microns d'épaisseur; si elle est très absorbante, on se contente de saupoudrer une feuille de mylar préalablement enduite de graisse. Mais il est également possible d'examiner des liquides, en particulier des solutions colloïdales de noir de carbone, en constituant une microcuve d'environ 5/10 mm par collage de deux parois de mylar. Divers types de compteurs sont utilisables : nous avons employé soit un compteur proportionnel alimenté sous 1550 V, soit un compteur à scintillation alimenté sous 950 V.

3.2.2.4. Enregistreur

L'enregistrement du diagramme se fait à l'aide d'un spectromètre SGXA-2 de la Société ACEC de Charleroi : outre une alimentation du détecteur réglable de 300 à 2000 volts et stabilisée à 0,01% près pour $\pm 10\%$ de variation de la tension du secteur, l'appareil comprend un compteur d'impulsions et un enregistreur analogique.

Le compteur d'impulsions permet d'opérer, soit en prédéterminant le temps (10 - 30 - 100 - 300 - 1000 - 3000 - 10 000 - 30 000 - 100 000 secondes) et en comptant les coups, soit en prédéterminant le nombre de coups (100 - 300 - 1000 - 3 000 - 10 000 - 30 000 - 100 000 - 300 000 - 1 000 000 coups) et en comptant les secondes. En fait, nous avons toujours utilisé l'enregistreur analogique : la gamme de mesure est choisie à volonté (3 - 10 - 30 - 100 - 300 - 1000 - 3000 - 10 000 - 30 000 et 100 000 impulsions par seconde) , ainsi que la constante de temps (0,5 - 1 - 5 - 10 - 25 - 50 secondes) ; une précision de 1% exige que l'on compte environ 15 000 coups pendant une durée égale à la constante de temps, d'où le choix de la constante de temps, et, par conséquent de la vitesse de balayage du goniomètre, de l'ordre de $1/2^\circ$ en une minute. Des exemples de diagrammes de diffraction sont donnés à la page 98 .

Remarque : Le diffractomètre CGR Theta 60 peut être muni d'accessoires supplémentaires, dont nous ne disposons pas, mais qui pourraient présenter un certain intérêt :

a) Une chambre de diffraction chauffante (0 à 1400°C) sous vide qui permettrait d'opérer sur une poudre de noir parfaitement débarrassée de toute couche d'eau absorbée, ce qui n'est peut-être pas sans intérêt pour des grains de 250 \AA de diamètre moyen.

b) Un amplificateur discriminateur ne comptant pas les photons X d'énergie inférieure à un seuil réglable $h \nu_0$, ce qui permettrait sans doute d'éliminer le fond continu dû à l'effet compton : lequel n'est sans doute pas négligeable pour une matière aussi riche en électrons π délocalisés qu'un noir de carbone à structure pseudographitique.

3.3. REPRODUCTIBILITE DES MESURES

La formule de Bragg permet de calculer la distance interréticulaire d à partir de l'abscisse Θ des maxima de la courbe d'intensité diffractée $I(\Theta)$; la formule $Nd = \frac{\lambda}{\Delta(\sin \Theta)}$ permet de calculer la dimension Nd des cristallites à partir de la largeur à la base du pic. Il importe donc de vérifier la reproductibilité de nos mesures aussi bien en $\sin \Theta$ qu'en $\Delta(\sin \Theta)$.

3.3.1. DIFFRACTOMETRE PHILIPS PW 1010

3.3.1.1. Reproductibilité en $\sin \Theta$, donc en distance interréticulaire d :

Le diagramme de diffraction $I(\Theta)$ de la même poudre de noir de carbone a été établi deux fois, dans les mêmes conditions de réglage du diffractomètre, mais à plusieurs semaines d'intervalle, le 7/7/64 et le 6/8/64. Nos résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous, la poudre étudiée ayant été choisie parce que son spectre présentait un grand nombre de raies.

E L F O oxydé		Anode de cobalt $\lambda = 1,7889 \text{ \AA}$		
N° 14		Sensibilité de l'appareil = 800 coups par seconde (RM16)		
		Constante de temps = 8 secondes (CT 8)		
		Vitesse de balayage = $\frac{1}{8}^\circ \ominus$ en 1 minute		
θ		d(en \AA)		Ecart sur d (en %)
7/7/64	6/8/64	7/7/64	6/8/64	
11° 37'	11° 33'	4,45	4,46	0,22
12° 42'	12° 38'	4,06	4,08	0,5
14° 42'	14° 40'	3,52	3,53	0,3
16° 30'	16° 30'	3,15	3,15	0
21° 01'	21°	2,49	2,49	0
24° 53'	24° 48'	2,12	2,13	0,5
26° 03'	26°	2,04	2,04	0
30° 27'	30° 27'	1,76	1,76	0
33° 30'	33° 30'	1,62	1,62	0
34° 30'	34° 30'	1,58	1,58	0
38° 21'	38° 20'	1,44	1,44	0
41° 09'	41° 06'	1,36	1,36	0

Dans les mêmes conditions de réglage du diffractomètre Philips, l'erreur relative sur la distance interréticulaire d est au maximum de 0,5 % et en moyenne de 0,11 %.

Nous avons ensuite examiné l'influence d'une modification des conditions opératoires. La sensibilité a d'abord été prise égale à 800 coups par seconde à fond d'échelle (R M 16) , la constante de temps égale à 8 secondes (C T 8) et la vitesse de rotation du goniomètre égale à $(\frac{1}{8})^\circ$ par minute. Puis, l'expérience a été reprise sur la même poudre avec une sensibilité de 400 coups par seconde (R M 8) une constante de temps de 4 secondes (C T 4) et une vitesse de rotation du goniomètre de $(\frac{1}{4})^\circ$ par minute. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant :

E L F O oxydé N° 14 (partie supérieure)				
Anode de cobalt : $\lambda = 1,7889 \text{ \AA}$				
800 coups par seconde amortissement CT=8sec. $v = (\frac{1}{8})^\circ / \text{min.}$		400 coups par seconde amortissement CT=4sec. $v = (\frac{1}{4})^\circ / \text{min.}$		Ecart relatif sur d (en %)
Θ	d(en \AA)	Θ	d(en \AA)	
12° 38'	4,08	12° 42'	4,06	0,5
14° 40'	3,52	14° 45'	3,51	0,3
21°	2,49	21° 03'	2,49	0
24° 50'	2,13	24° 56'	2,12	0,5
26°	2,04	26° 03'	2,04	0
30° 25'	1,76	30° 24'	1,76	0

La modification des conditions opératoires a entraîné un écart relatif atteignant en moyenne 0,20 % et au maximum 0,5 %.

En conséquence, l'erreur maximale introduite par le diffractomètre Philips est de 6 minutes sur la lecture des angles Θ_1 et de 0,5 % sur les distances interréticulaires d_1 correspondantes.

3.3.1.2. Reproductibilité en $\Delta(\sin \Theta)$, donc en dimension des cristallites

De la même manière, le diagramme d'une autre poudre a été enregistré deux fois à plusieurs jours d'intervalle, dans les mêmes conditions de réglage du diffractomètre ; la poudre en question a été choisie cette fois parce qu'elle présentait un maximum assez large au voisinage de $\Theta = 14^\circ 20'$. Le $\Delta(\sin \Theta)$ a été évalué à la base en multipliant par 2,2 le $\Delta(\sin \Theta)$ à mi-hauteur de la raie (§ 3.1.3.).

<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-right: 10px;"> E L F O N° 10 </div> <div style="font-size: 3em; margin-right: 10px;">{</div> <div> Anode de cobalt $\lambda = 1,7889 \text{ \AA}$ Sensibilité = 800 coups par seconde (RM 16) Constante de temps = 8 secondes (CT 8) Vitesse de balayage = $\frac{1^\circ}{8} \Theta$ en 1 minute </div> </div>						
Dates	Θ	d (en \AA)	$\Delta(\sin \Theta)$	N_d (en \AA)	Ecart sur N_d (en %)	
1.7.64	$14^\circ 20'$	3,60	0,118	15	3,5	
9.7.64	$14^\circ 18'$	3,60	0,124	14,5		

Les conditions opératoires ont , ensuite, été modifiées comme précédemment : la même poudre a été examinée successivement avec les deux réglages suivants :

Sensibilité	= 800 coups par seconde (RM 16)
Constante de temps	= 8 secondes (CT 8)
Vitesse de balayage	= $\frac{1}{8}^\circ \Theta$ en 1 minute

et

Sensibilité	= 400 coups par seconde (RM 8)
Constante de temps	= 4 secondes (CT 4)
Vitesse de balayage	= $\frac{1}{4}^\circ \Theta$ en 1 minute

E L F O : Anode de cobalt : $\lambda = 1,7889 \text{ \AA}$					
		d (en \AA)	$\Delta (\sin \Theta)$	Nd (en \AA)	Ecart sur Nd (en %)
RM 16 CT 8 $V=1/8^\circ \Theta/\text{min}$	14° 12'	3,62	0,123	14,6	3 %
RM 8 CT 4 $V=1/4^\circ \Theta/\text{min}$	14° 09'	3,65	0,126	14,2	

En conclusion, avec le diffractomètre Philips PW 1010, la mesure de la largeur de la raie à mi-hauteur permet d'évaluer les dimensions des cristallites avec une erreur relative atteignant au maximum 3,5 %

3.3.2. DIFFRACTOMETRE THETA 60 DE LA COMPAGNIE GENERALE DE RADIOLOGIE

3.3.2.1. Reproductibilité en $\sin \Theta$, donc en distance interréticulaire d:

Là encore le diagramme de diffraction $I(\Theta)$ d'une poudre relativement bien cristallisée a été établi deux fois avec le même réglage du diffractomètre, mais à plusieurs semaines d'intervalle. Le tableau ci-après rassemble les résultats :

<u>E L F O</u>		Anode de cuivre $\lambda = 1,5405$ ångströms		
		Sensibilité = 1 000 coups par seconde		
<u>SOLUTION N° 2</u>		Constante de temps = 5 secondes		
		Vitesse de balayage = $(\frac{1}{2})^\circ \Theta$ par minute		
Θ		d (en Å)		Ecart sur d (en %)
Expérience N° 1	Expérience N° 2	Expérience N° 1	Expérience N° 2	
9° 54'	9° 54'	4,48	4,48	0
12° 24'	12° 24'	3,59	3,59	0
14° 06'	14° 06'	3,16	3,16	0
20° 12'	20° 12'	2,23	2,23	0
21° 30'	21° 36'	2,10	2,09	0,5
22° 42'	22° 42'	1,99	1,99	0
25°	25°	1,82	1,82	0

L'erreur maximale introduite par le diffractomètre CGR est de 6 minutes sur la lecture des angles Θ_i et de 0,5 % sur les distances interréticulaires d_i correspondantes, la reproductibilité est donc parfaite.

3.3.2.2. Reproductibilité en $\Delta(\sin \Theta)$, donc en dimension des cristallites

Là encore, le diagramme d'une même poudre présentant un large maximum au voisinage de $\Theta = 12^\circ 24'$ a été enregistré deux fois dans les mêmes conditions opératoires, mais à plusieurs semaines d'intervalle.

Le tableau suivant rassemble les résultats obtenus :

E L F O oxydé		Anode de cuivre : $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$			
N° 2		Sensibilité = 1 000 coups par seconde			
		Constante de temps = 5 secondes			
		Vitesse de balayage = $(\frac{1}{2})^\circ \Theta$ par minute			
	Θ	d (en \AA)	$\Delta(\sin \Theta)$	Nd (en \AA)	Ecart sur Nd (en %)
Expérience N° 1	$12^\circ 24'$	3,59	0; 127	12,2	} 0 %
Expérience N° 2	$12^\circ 24'$	3,59	0, 127	12,2	

La reproductibilité du diffractomètre CGR Theta 60 est par conséquent excellente : d'une expérience à une autre, les écarts sont au plus de 0,5 % tant sur la lecture de $\sin \Theta$ que sur celle de $\Delta(\sin \Theta)$

3.3.3. COMPARAISON DES DIFFRACTOGRAMMES REALISES SUR LE CGR THETA 60 ET SUR LE PHILIPS PW 1010

On doit cependant remarquer qu'une erreur systématique aurait pu rendre nos résultats reproductibles, mais faux . Certes, nous

aurions pu contrôler nos appareils en enregistrant le diagramme de diffraction d'un étalon bien connu tel que le quartz; mais le contrôle n'aurait porté que sur les distances interréticulaires d_1 , et non sur les épaisseurs Nd_1 des cristallites élémentaires. Il était donc intéressant de comparer, pour une même poudre, les diagrammes fournis par les diffractomètres Philips PW 1010 et CGR Théta 60, qui se contrôlent ainsi mutuellement :

	Philips PW 1010		CGR Théta 60		
Anode :	Cobalt :		Cuivre :		
Longueur d'onde :	$\lambda = 1,7889 \text{ \AA}$		$\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$		
Sensibilité :	400coups par sec		3000coups par sec		
Amortissement :	4 secondes		5 secondes		
Vitesse :	$(\frac{1}{4})^\circ$ par minute		$(\frac{1}{2})^\circ$ par minute		
	θ	d (en \AA)	θ	d (en \AA)	Ecart sur d (en %)
Poudre	14° 24'	3,59	12° 18'	3,61	+ 0,6
N° 22	25° 24'	2,08	21° 30'	2,10	+ 1
Poudre	14° 09'	3,64	12° 18'	3,61	- 0,9
N° 27	25° 24'	2,08	21° 39'	2,09	+ 0,5

Les abscisses des maxima de diffraction dans l'échelle des angles θ ne sont naturellement pas les mêmes puisque les antiscatodes sont différentes, mais les valeurs obtenues pour les distances interréticulaires sont sensiblement les mêmes avec les deux appareils. L'expérience portant sur la poudre N° 22 laisserait croire à un écart systématique, le diffractomètre CGR fournissant des valeurs d_1 supérieures à celles que donne l'appareil Philips. L'expérience portant sur la poudre N° 27 démontre que l'écart n'est pas systématique.

Finalement, la précision avec laquelle sont déterminées les distances interréticulaires est de l'ordre de 1,5 %, si l'on tient compte du fait que les résultats de chaque appareil sont reproductibles à 0,5 % près.

3.3.3.2. Précision sur la dimension des cristallites

Trois poudres de noir de carbone ont été étudiées à la fois sur le Philips PW 1010 et sur le CGR Théta 60. Les résultats sont consignés ci-dessous, ils concernent tous, naturellement, le même système de plans réticulaires.

	Philips PW 1010		CGR Théta 60		
Anode :	Cobalt		Cuivre		
Longueur d'onde	$\lambda = 1,7889 \text{ \AA}$		$\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$		
Sensibilité	400coups/seconde		3000coups/seconde		
Amortissement	CT = 4 secondes		CT = 5 secondes		
Vitesse	$(\frac{1}{4})^\circ \Theta$ /minute		$(\frac{1}{2})^\circ \Theta$ /minute		
	$\Delta(\sin \Theta)$	Nd (en \AA)	$\Delta(\sin \Theta)$	Nd (en \AA)	Ecart sur Nd (en %)
Poudre N° 22	0,123	14,6	0,109	14,1	- 3
Poudre N° 27	0,125	14,3	0,104	14,7	+ 3

	Philips PW 1010		CGR Théta 60		
Anode :	Cobalt :		Cuivre		
Longueur d'onde:	$\lambda = 1,7889 \text{ \AA}$		$\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$		
Sensibilité :	800coups/seconde		3000coups/seconde		
Amortissement :	CT = 8 secondes		CT = 5 secondes		
Vitesse	$(\frac{1}{8})^\circ \Theta / \text{minute}$		$(\frac{1}{2})^\circ \Theta / \text{minute}$		
	$\Delta(\sin \Theta)$	Nd	$\Delta(\sin \Theta)$	Nd	Ecart sur Nd
		(en \AA)		(en \AA)	(en %)
Poudre ELFO	0,123	14,6	0,109	14,1	- 3

Là encore, aucun écart systématique ne se manifeste entre les deux appareils, et on peut conclure :

La dimension des cristallites est calculable
avec une erreur maximale de $\pm 3 \%$

3.4. MODE OPERATOIRE

3.4.1. CHOIX DE LA PRESENTATION DE L'ECHANTILLON

3.4.1.1. Constatation expérimentale

L'ozonisation du noir de carbone a été faite en milieu aqueux. Or, il aurait été, expérimentalement, aussi facile de déterminer le diagramme de diffraction X en opérant sur la solution colloïdale plutôt que sur la poudre. A priori, on pourrait même penser que le mouvement brownien améliorerait le caractère statistique de la répartition des grains, et par conséquent, des cristallites.

Les spectres de diffraction d'une poudre et d'une solution colloïdale provenant du même sol de départ ont donc été établis sur le diffractomètre Théta 60 de la C.G.R. Les résultats sont reportés sur le schéma de la page 98.

La raie située à $8^\circ \Theta$ environ se retrouve certes, sur tous les diagrammes obtenus avec le diffractomètre de la C.G.R., mais on ne l'observe jamais sur ceux que l'on obtient avec le diffractomètre Philips. On est donc amené à penser que cette raie provient, en réalité des membranes en mylar : en effet, l'échantillon en poudre est placé directement dans une cupule métallique pour les enregistrements par réflexion sur diffractomètre "Philips" alors que la poudre ou la solution, est introduite entre deux parois de mylar pour les enregistrements par transmission sur diffractomètre Théta 60 de la C.G.R. A part cette raie parasite, les diagrammes de la poudre et de la solution sont nettement différents: ainsi il ressort de trois expériences semblables, dont les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant, le maximum principal se situe vers $\Theta = 12^\circ 18'$ pour la poudre et vers $\Theta = 14^\circ$ pour la solution colloïdale.

Noir E L F O				
	Poudre		Solution colloïdale	
	Θ_i	d_i (ångströms)	Θ_i	d_i (ångströms)
Première expérience	8°	5,53	8°06'	5,47
	12°18'	3,61	13°54'	3,21
	21°42'	2,08	21°30'	2,10
Deuxième expérience	8°06'	5,47	8°06'	5,47
	12°21'	3,60	13°54'	3,21
	21°36'	2,09	21°30'	2,10
Troisième expérience	8°06'	5,47	8°06'	5,47
	12°18'	3,61	14°06'	3,16
	21°50'	2,10	21°18'	2,12

3.4.1.2. Conséquence pratique

On peut se demander si le spectre de diffraction de la solution colloïdale n'est pas, tout simplement, celui de l'eau de dispersion.

Pour vérifier cette hypothèse, le diagramme d'une eau distillée a été enregistré sur le diffractomètre Théta 60 de la C.G.R.: les résultats reportés sur le schéma de la page 98 montrent indiscutablement l'identité des spectres de diffraction de l'eau et de la solution colloïdale, ce qui n'a finalement rien d'étonnant, vu le faible titre massique du noir dans nos solutions

Lorsque l'on croit enregistrer le diagramme d'une solution colloïdale de noir de carbone, on enregistre, en réalité, le diagramme de l'eau et non celui du noir.

En conséquence, les échantillons devront obligatoirement, être utilisés sous forme de poudre c'est à dire à l'état sec.

3.4.2. INFLUENCE EVENTUELLE D'UNE MAUVAISE DESSICCATION DE LA POUDRE

La poudre est obtenue à partir d'une solution colloïdale, elle pourrait donc être mal desséchée. Au surplus, sa surface spécifique est si grande qu'elle pourrait entraîner une adsorption notable d'humidité atmosphérique. Tout cela pourrait modifier l'allure des diagrammes de diffraction : deux enregistrements ont donc été effectués, l'un sur une poudre préalablement desséchée à l'étuve, l'autre, sur la même poudre, volontairement humidifiée par adjonction de plusieurs gouttes d'eau.

Les résultats sont donnés par les schémas de la page 99 .
A la reproductibilité près, aucune modification ne peut être constatée, tant sur la position des "halos" qui, dans les deux cas, se situent respectivement à $12^{\circ}24'$ et $21^{\circ}27'$, que sur "la largeur du halo principal", exprimée en $\Delta(\sin \Theta)$ et valant 0,111 à $\pm 0,001$. On note seulement une diminution de l'ordre de 20 % sur l'intensité du premier "halo".

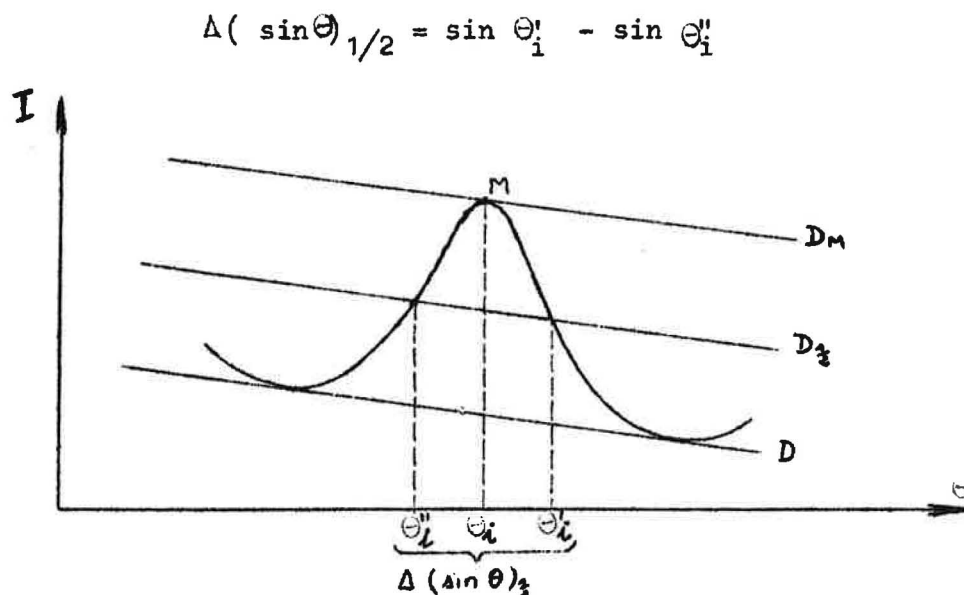
Il ne sera donc pas nécessaire de prendre des précautions spéciales pour dessécher parfaitement les échantillons avant d'en établir le diffractogramme, des traces d'humidité n'ayant aucune conséquence fâcheuse.

3.4.3. ELIMINATION DE L'INFLUENCE DE FOND CONTINU

Nos produits étant généralement mal cristallisés, les diagrammes de diffraction ne présentent pas de raies, mais seulement des "halos", c'est à dire des maxima assez aplatis sur la courbe enregistrée par le diffractomètre. Il s'agit de déterminer l'abscisse Θ_i et la largeur à la base $\Delta(\sin \Theta_i)$ pour chaque maximum (i). Or, le fond continu est relativement trop important pour pouvoir être négligé et, de plus, le "bruit de fond" est notable.

Pour chaque maximum, nous interpolons la courbe représentative du fond continu, en traçant une ligne de base D, tangente à la courbe enregistrée, de chaque côté du maximum, en des points où ne se situe aucune raie ou amorce de raie de diffraction.

L'abscisse exacte Θ_i du maximum est obtenue en traçant la tangente D_M parallèle à la ligne de base D. La largeur de la raie à mi-hauteur, soit $\Delta(\sin \Theta)_{1/2}$, s'obtient en traçant la droite $D_{1/2}$ parallèle à D et à D_M et située à égale distance de ces deux droites



On en déduit enfin la largeur à la base en multipliant $\Delta(\sin \Theta)_{1/2}$ par le facteur 2,2 déterminé au paragraphe 3.1.3.

Le bruit de fond, c'est à dire les irrégularités erratiques de l'enregistrement, aurait naturellement interdit une mesure directe précise de la largeur à la base.

3.5. INTERPRETATION DES SPECTRES OBTENUS

3.5.1. RAPPELS DE MECANIQUE ONDULATOIRE

Ayant un nombre atomique $Z = 6$, l'atome isolé de carbone a pour structure électronique : $(1s^2) (2s^2 2p_x 2p_y)$ avec deux électrons célibataires. Mais les niveaux énergétiques $2s$ et $2p$ diffèrent peu et le carbone réagit généralement sous une forme activée tétravalente $(1s^2) (2s.2p_x 2p_y 2p_z)$, l'un des électrons $2s$, étant passé sur l'orbitale initialement vide $2p_z$.

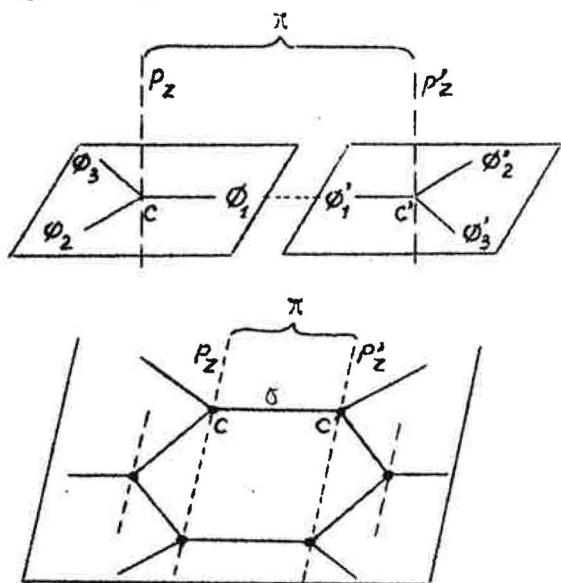
L'énergie consommée par cette activation est, en effet, largement compensée par la possibilité de former quatre liaisons chimiques au lieu de deux.

L'un des électrons célibataires du carbone activé est donc un électron s , piloté par une orbitale à symétrie sphérique, la liaison qu'il établit ne devrait pas être orientée, ce qui est contraire à l'expérience; les angles valenciels étant toujours bien déterminés. La théorie de l'hybridation de Pauling résout ce problème en remplaçant les orbitales atomiques pures s , p_x , p_y et p_z par des combinaisons linéaires appelées orbitales atomiques hybrides, astreintes à être orthonormales et aussi liantes que possible : l'énergie libérée lors de la formation des liaisons doit être maximale, ce qui détermine les coefficients des fonctions s , p_x , p_y et p_z dans les expressions analytiques des orbitales hybrides. Ainsi, l'hybridation sp^3 du carbone conduit à quatre orbitales hybrides équivalentes, deux fois plus hautes qu'une orbitale s pure^{et} possédant une symétrie de révolution autour de quatre axes, dirigés selon les axes ternaires d'un tétraèdre régulier.

Cette structure tétraédrique s'observe dans le méthane CH_4 , dans les hydrocarbures qualifiés d'"aliphatiques", et enfin dans le diamant, ce dernier pouvant être considéré comme une macromolécule covalente tridimensionnelle.

Cependant, l'expérience montre que le carbone subit dans d'autres cas une hybridation sp^2 portant seulement sur les fonctions s , p_x et p_y , l'orbitale p_z restant inchangée. Cette hybridation conduit à trois orbitales hybrides équivalentes ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3 , près de deux fois plus liantes qu'une orbitale s pure et possédant une symétrie de révolution autour de trois axes, situés à 120° l'un de l'autre, dans un plan perpendiculaire à l'axe de l'orbitale p_z . Ce type d'hybridation s'observe d'abord dans tous les hydrocarbures éthyléniques, et en particulier dans l'éthylène lui-même $CH_2 = CH_2$: les deux atomes de carbone C et C ont leurs plans confondus pour assurer, conformément aux

règles de Pauling, le recouvrement maximum des orbitales p_z et p'_z . La liaison double se compose ainsi d'une liaison σ provenant du recouvrement de deux orbitales atomiques ϕ_1 et ϕ'_1 à axes confondus, et d'une liaison π provenant du recouvrement de deux orbitales atomiques p_z et p'_z à axes parallèles



L'orbitale moléculaire σ admet la direction CC' pour axe de révolution, l'orbitale moléculaire π n'admet qu'un plan de symétrie, à savoir le plan défini par les axes parallèles des orbitales atomiques p_z et p'_z . Il n'y a donc pas libre rotation autour d'une liaison double. Mais l'hybridation trigonale sp^2 se retrouve encore dans le benzène, dans les hydrocarbures aromatiques à noyaux condensés et à la limite dans le graphite, ce dernier pouvant

être considéré comme une macromolécule covalente bidimensionnelle.

Toutes ces molécules sont nécessairement planes pour assurer le parallélisme de tous les axes p_z , et, par là même, le recouvrement maximal des orbitales atomiques p_z correspondantes, car il n'y a aucune raison d'associer ces orbitales p_z et p'_z deux à deux d'une façon plutôt que d'une autre : toutes les liaisons entre atomes de carbone sont identiques, intermédiaires entre la liaison simple et la liaison double.

C'est ainsi que les liaisons entre atomes de carbone d'un même feuillet graphitique peuvent être considérées comme formées chacune d'une liaison σ et d'un tiers de liaison π . La distance internucléaire est de 1,42 angströms. Mais l'orbitale moléculaire pilotant chacun des électrons π est une combinaison linéaire de toutes les orbitales atomiques p_z ; les électrons π ne sont donc plus astreints à rester entre deux atomes de carbone déterminés, ils forment une image unique s'étendant sur la molécule entière. On dit que l'orbitale moléculaire π est délocalisée ce qui se traduit par la conductivité électrique bien connue du graphite.

Nous venons ainsi de résumer qualitativement la théorie des orbitales moléculaires. Rappelons enfin que le couplage quantique des électrons π libère une énergie, dite de résonance, d'autant plus importante que le nuage π s'étend sur un plus grand nombre d'atomes: c'est ce qui confère aux hydrocarbures à noyaux condensés une grande stabilité thermique et chimique.

3.5.2. HYPOTHESE SUR LA STRUCTURE DU NOIR DE CARBONE

Le noir ELFO de la Société Cabot est un noir "Channel", obtenu en écrasant sur une paroi métallique relativement froide, une courte flamme de gaz naturel ou de gaz de raffinerie, donc d'hydrocarbures aliphatiques.

Les pourcentages approximatifs des divers éléments dans ce type de noir sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

Noir Channel	% masse	% atomes
C	90	84,9
H	0,8	9,0
O	8,7	6,1

On constate surtout qu'il y a en moyenne un atome d'hydrogène pour dix de carbone. Le noir de carbone n'est donc pas du tout une variété allotropique amorphe du carbone : c'est un hydrocarbure à haut poids moléculaire (vu son infusibilité), porteur, au surplus, de fonctions oxygénées.

On doit alors se demander si le squelette carbone est aliphatique ou aromatique....

La matière première utilisée pour la fabrication du noir est de nature aliphatique, mais la chaleur dégagée par sa combustion partielle entraîne une pyrogénéation déshydrogénante du reste: la structure du noir obtenu est donc probablement de nature aromatique, d'autant plus que les hydrocarbures aromatiques, stabilisés thermiquement par mésomérie, ont tendance à se former à chaud. Mais, bien entendu, il doit s'agir d'aromatiques à noyaux condensés, avec beaucoup de cycles accolés, car le rapport $\frac{H}{C}$ est petit, de l'ordre de 0,1. Ces macromolécules sont, par conséquent, planes et tendent à s'empiler parallèlement les unes aux autres, un peu comme le font les macromolécules limites que constituent les feuillets de graphite.

La présence d'électrons π délocalisés dans le noir de carbone est confirmée par sa conductibilité électrique : la poudre, mise dans une capsule en porcelaine, sans qu'elle soit tassée, a, entre deux électrodes distantes de 6 cm, une résistance de l'ordre de 1.000 ohms. Nous adopterons donc comme hypothèse de travail une structure pseudo-graphitique du noir de carbone, chaque cristallite étant constitué d'un empilement plus ou moins important de macromolécules planes aromatiques.

Remarque :

Dans les mêmes conditions, même capsule, mêmes électrodes, même distance entre électrodes, la résistance R de la poudre a été mesurée après tassement sommaire : nous avons trouvé R de l'ordre de 30 ohms. La résistivité diminue donc considérablement quand le tassement augmente, elle est, par conséquent, due aux joints entre grains de poudre, ce qui nous permet d'affirmer que chaque particule est très conductrice.

- ADDITIF PAGE 81 -

Graphite		
Indices des plans h, k, l	d calculé en Å	d expérimental diagramme Debye Scherrer
(001)	6,693	
(002)	3,346	3,36
(003)	2,231	
(100)	2,127	2,127
(101)	2,027	2,013
(102)	1,795	
(004)	1,669	1,668
(103)	1,539	
(005)	1,339	
(104)	1,315	
(110)	1,228	1,22
(111)	1,208	
(112)	1,153	1,147

3.5.3. STRUCTURES COMPARÉES DU NOIR DE CARBONE ET DU GRAPHITE

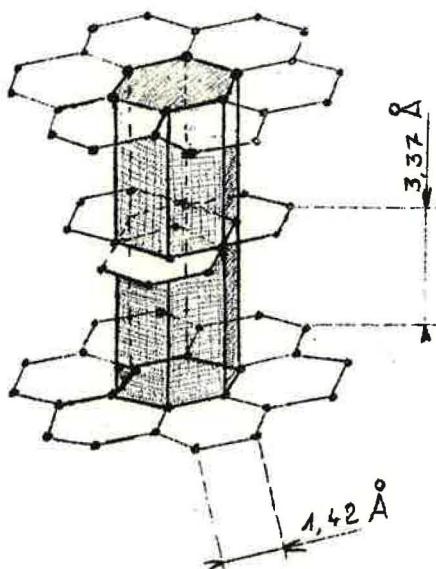
La première chose à faire est évidemment de comparer les spectres de diffraction X d'un graphite et du noir ELFO (schéma p.100).

Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous; les distances d_i ont été calculées à partir des angles Θ_i par la formule de Bragg, ce qui est d'ailleurs d'une signification physique douteuse dans le cas du deuxième halo du noir ELFO

Graphite			Noir de carbone E L F O	
Indices des plans	d en Å	Intensités relatives des raies	d en Å	Caractéristiques
III	3,35	100	3,60	halo
	2,11	5		(raie très élargie)
	2,04	10	2,03	halo diffus
	1,68	10		5 à 10 fois
	1,23	20		moins important
	1,15	10		que le précédent

3.5.3.1. Le spectre du noir ne présente qu'une seule raie du graphite

Le spectre de diffraction du graphite présente de nombreuses raies: c'est en effet un corps bien cristallisé ayant une périodicité tridimensionnelle rigoureuse, d'où l'existence de nombreuses familles de plans réticulaires. La raie la plus intense correspond aux plans réticulaires les plus denses, c'est à dire aux macromolécules covalentes planes dont l'empilement constitue le graphite; l'équidistance de ces plans est égale à 3,37 Ångströms, comme chacun sait.



Cette raie est la seule qui subsiste sous la forme estompée d'un halo, dans le diffractogramme du noir de carbone. Il existe donc bien, dans les grains de noir, des groupes de plans parallèles équidistants à structure graphitique. Mais, l'absence de toute autre raie, donc de toute autre famille de plans réticulaires, montre que ces plans "pseudographitiques" sont désorientés les uns par rapport aux autres : ils ne se déduisent pas les uns des autres par translation, comme ce serait le cas pour un véritable cristal.

Ainsi se vérifie notre hypothèse d'un empilement aléatoire de macromolécules aromatiques planes désorientées les unes par rapport aux autres.

3.5.3.2. Glissement de la raie de 3,37 à 3,60 Ångströms

Un déplacement de cette raie est constaté dans tous les cas : Le maximum de la courbe $I(\theta)$ pour le graphite, correspond à une distance d égale à 3,37 Ångströms, et, pour le noir, à 3,60 Ångströms. L'espacement moyen des plans réticulaires est donc augmenté, ce qui pourrait, peut-être, s'expliquer par l'orientation désordonnée de ces plans pseudographitiques; en effet, l'ordre naturel conduisant à l'encombrement minimum se trouve réalisé dans le graphite.

"L'emboîtement" serait détruit dans le noir par cet empilement désordonné, ce qui conduirait à un espacement plus grand, et, comme conséquence physique, à une densité nettement plus faible que celle du graphite, à savoir : environ 1,80 au lieu de 2,20.

Cette augmentation de la distance interréticulaire ne suffit pas à expliquer un tel écart entre les densités du noir et du graphite: le rapport des densités : $A = \frac{\delta'}{\delta} = \frac{1,8}{2,2} = 0,82$ est inférieur au rapport $B = \frac{3,37}{3,60} = 0,94$ des distances interréticulaires. Cette "perte de densité" pourrait être imputable aux joints de cristallites, car le degré d'ordre, et par conséquent, le degré de condensation, est toujours anormalement bas dans les joints de cristallites, encore faut-il qu'ils soient assez nombreux dans une particule. Nous sommes ainsi amenés à étudier la largeur de la raie pour connaître la dimension moyenne et, par conséquent, le nombre de cristallites dans un grain de noir de carbone.

3.5.3.3. Largeur de la raie - Dimension moyenne des cristallites

Un calcul, utilisant la formule citée au paragraphe 3.1.3., à savoir: $Nd = \frac{\lambda}{\Delta(\sin \Theta)}$ donne pour nombre N des plans pseudographitiques d'un cristallite, un nombre de l'ordre de 4 à 5, soit une épaisseur moyenne des cristallites de 12 à 15 Ångströms, alors que le diamètre d'un grain, fourni par la granulométrie, au microscope électronique, est de l'ordre de 210 Ångströms. Par conséquent, en admettant que les cristallites aient des dimensions du même ordre de grandeur dans toutes les directions, il y aurait, en moyenne, environ $(15)^3$ soit 3000 cristallites par particule, ce nombre justifiant pleinement "la perte de densité". En fait, les dimensions des plans pseudographitiques sont sans doute supérieures à l'épaisseur des "cristallites", et il y a sans doute moins de 3000 cristallites par particule....

3.5.3.4. Dissymétrie de la raie

Un agrandissement de cette raie a été tracé page 101, en portant $\sin \Theta$ en abscisses, au lieu de Θ . Une dissymétrie apparaît nettement, la raie étant élargie par les grands angles. Si l'on se reporte au traité de Radiocristallographie de Guinier, paragraphes 12.3.2 et 13.4.3, on est amené à conclure que la distance d séparant deux feuillets pseudographitiques consécutifs n'est pas strictement fixe comme dans un cristal parfait. Elle subit des fluctuations aléatoires autour de la valeur moyenne 3,60 Ångströms.

3.5.4. SIGNIFICATION DU DEUXIEME MAXIMUM DE LA COURBE $I(\Theta)$

La courbe $I(\Theta)$ relative au noir ELFO présente un deuxième maximum au voisinage de $\Theta = 25^\circ$, ce qui correspondrait, par la formule de Bragg, à une distance interréticulaire de 2,03 Ångströms. En fait, il n'y a qu'une seule famille de plans réticulaires, à savoir les plans pseudographitiques d'équidistance 3,37 Ångströms. Dans ces conditions, on doit penser que le deuxième maximum de la courbe $I(\Theta)$ est dû au fait que les plans pseudographitiques sont des motifs diffractants intérieurement ordonnés et disposés les uns par rapport aux autres dans un désordre statistique, à l'échelle du grain de poudre (chaque grain compte plusieurs milliers de cristallites..). Ce serait la formule de Debye-Wierl, et non celle de Bragg, qui permettrait alors d'interpréter ce deuxième maximum. Nous n'avons pas encore pu approfondir cette question.

Conclusion

Chaque grain de noir ELFO comprend plusieurs milliers de cristallites; chacun d'eux est formé d'un empilement de 4 ou 5 feuillets pseudographitiques, désorientés les uns par rapport aux autres, et séparés par environ 3,60 Ångströms. Il est entendu que les carbones périphériques de chaque feuillet peuvent être porteurs d'atomes d'hydrogène, ce qui assimilerait chaque feuillet à une molécule aromatique condensée plane.

On peut se demander si un tel corps doit être qualifié d'amorphe ou de mal cristallisé. C'est une question de définition. On peut raisonner comme suit : considérons l'espace autour d'un atome "central" et évaluons la probabilité de trouver le centre d'un autre atome dans un volume dv entourant l'extrémité M du vecteur \vec{M} . Soit $dp = f(\vec{M}) dv$ cette probabilité. Si $f(\vec{M})$ est indépendant de \vec{M} , le corps est amorphe ; si $f(\vec{M})$ est une fonction triplement périodique dans l'espace $\left[f(\vec{M}) \text{ non nul seulement si } \vec{M} = p\vec{a} + q\vec{b} + r\vec{c} \right]$, le corps est cristallisé avec une maille $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$. En fait $f(\vec{M})$ tend toujours vers une valeur moyenne quand $|\vec{M}|$ augmente, aucun cristal n'étant indéfiniment parfait : on définit ainsi l'ordre à courte ou à grande distance, selon la valeur du module de $|\vec{M}|$ à partir de laquelle la répartition est statistique $f(\vec{M})$ indépendante de \vec{M} .

Cette précision étant donnée, nous concluons que le noir de carbone est un corps très mal cristallisé, mais non amorphe, car il est formé de motifs diffractants étendus, intérieurement ordonnés, à savoir les plans graphitiques, ces plans étant de plus, rassemblés parallèlement par groupes de 4 ou 5.

3.6. RESULTATS

Référence	Θ en degré °	d_o en Å	Nd	Appareils
$\left\{ \begin{array}{l} E_0 S_1 OH \\ E_0 S_1 OF \end{array} \right.$	$14^\circ, 4$ $14^\circ, 3$	3,5966 3,6212	15,5 16	Ph Ph
$E_0 S_2 OHF$				Ph
$E_0 S_2 OHF$				Ph
$E_0 S_2 O$	$12^\circ, 35$	3,60125	14,6	C.G.R.
$E_0 S_2 O$	$12^\circ, 4$	3,5869	15,2	C.G.R.
$\left\{ \begin{array}{l} E_0 S_3 OH \\ E_0 S_3 OF \end{array} \right.$	$14^\circ, 25$ $14^\circ, 3$	3,6337 3,6212	15,2 15,7	Ph Ph
$E_0 S_4 OF$	$14^\circ, 2$	3,6462	14,7	Ph
$E_0 S_4 OHF$	$14^\circ, 2$	3,6462	15	Ph
$\left\{ \begin{array}{l} E_0 S_5 OH \\ E_0 S_5 OF \end{array} \right.$	$14^\circ, 2$ 14°	3,6462 3,6972	14,3 13,7	Ph Ph
$\left\{ \begin{array}{l} E_0 S_8 OH \\ E_0 S_8 OF \end{array} \right.$	$14^\circ, 2$ $14^\circ, 3$	3,6462 3,6212	13,7 15,2	Ph Ph
$\left\{ \begin{array}{l} E_0 S_9 OH \\ E_0 S_9 OF \end{array} \right.$	$12^\circ, 25$ $14^\circ, 25$	3,6302 3,6337	14,9 14,7	C.G.R. Ph
$E_0 S_9 OH$	$14^\circ, 3$	3,6212	14,1	Ph
$E_0 S_9 OH$	$14^\circ, 2$	3,6462	15,4	Ph
$E_0 S_9 OHF$	$14^\circ, 2$	3,6462	14,3	Ph
$E_0 S_{10} O$	$14^\circ, 2$	3,6462	15,2	Ph
$E_0 S_{10} O$	$14^\circ, 25$	3,6337	14,5	Ph
$E_0 S_{11} O$	$14^\circ, 3$	3,6212	15,2	Ph

Référence	Θ en degré °	d_0 en Å	Nd	Appareils
$\left\{ \begin{array}{l} E_0 S_{14}^{OH} \\ E_0 S_{14}^{OF} \end{array} \right.$	12°, 2	3,6448	13,6	C.G.R. C.G.R.
$E_0 S_{14}^{OH}$				Ph
$E_0 S_{14}^{OH}$				Ph
$E_0 S_{14}^{OF}$	14°, 05	3,68435	14,5	Ph
$E_0 S_{14}^{OHF}$				C.G.R.
$E_0 S_{14}^{OHF}$				Ph
$E_0 S_{14}^{OH+P}$				Ph
$\left\{ \begin{array}{l} E_0 S_{18}^{OH} \\ E_0 S_{18}^{OF} \end{array} \right.$	14°, 4 14°, 3	3,5966 3,6212	15 14,7	Ph Ph
$E_0 S_{19}^{OHF}$	14°, 3	3,6212	15,5	Ph
$\left\{ \begin{array}{l} E_0 S_{20}^{OH} \\ E_0 S_{20}^{OF} \end{array} \right.$	14°, 3 14°, 3	3,6212 3,6212	15,7 14,1	Ph Ph
$E_0 S_{20}^{OHF}$	14°, 3	3,6212	16,2	Ph
$\left\{ \begin{array}{l} E_0 S_{20}^{OH} \\ E_0 S_{20}^{OF} \end{array} \right.$	12°, 3 12°, 4	3,6156 3,5869	14,4 13,9	C.G.R. C.G.R.
$E_0 S_{20}^{OHF}$	12°, 35	3,60125	13,9	C.G.R.
$\left\{ \begin{array}{l} E_0 S_{22}^{OH} \\ E_0 S_{22}^{OF} \end{array} \right.$	12°, 4 12°, 3	3,6156 3,5869	13,4 14,6	C.G.R. C.G.R.
$E_0 S_{22}^{OHF}$	12°, 5	3,5585	13,6	C.G.R.
$E_0 S_{22}^{OHF}$	14°, 4	3,5966	14,5	Ph
$E_0 S_{22}^{OF}$	14°, 3	3,6212	14,14	Ph
$E_0 S_{24}^{OH}$	14°, 45	3,58445	17,8	Ph
$E_0 S_{25}^{OHF}$	14°, 2	3,6462	14,8	Ph

Référence	Grammes d'ozone	Θ en degrés °	d en Å	Nd	Appareils
$\left\{ \begin{array}{l} E_0 S_{26}^{OH} \\ E_0 S_{26}^{OF} \end{array} \right.$	0,585 g	13°,8	3,7498	13,1	Ph
$E_0 S_{26}^{OHF}$	0,585 g	14°,3	3,6212	14,1	Ph
$E_0 S_{26}^{OHF}$	0,585 g	14°,3	3,6212	13,7	Ph
$\left\{ \begin{array}{l} E_0 S_{27}^{OH} \\ E_0 S_{27}^{OF} \end{array} \right.$	3,031 g	14°,1	3,6715	14,5	Ph
$E_0 S_{27}^{OF}$	3,031 g	14°,25	3,6337	14,1	Ph
$E_0 S_{27}^{OH}$	3,031 g	12°,2	3,6448	13,9	C.G.R.
$E_0 S_{27}^{OH_u}$	3,031 g	12°,35	3,60125	14,1	C.G.R.
$E_0 S_{27}^{OF}$	3,031 g	12°,35	3,60125	14,1	C.G.R.
$E_0 S_{27}^{OF}$	3,031 g	12°,3	3,6156	13,9	C.G.R.
$E_0 S_{27}^{OF_u}$	3,031 g	12°,2	3,6448	13,9	C.G.R.
$E_0 S_{27}^{OHF}$	3,031 g	14°,1	3,6715	13,9	Ph
$E_0 S_{27}^{OHF}$	3,031 g	12°,3	3,6156	14,6	C.G.R.
$E_0 S_{27}^{OHF}$	3,031 g	12°,3	3,6156	14,6	C.G.R.
$E_0 S_{27}^{OHF_u}$	3,031 g	12°,4	3,5869	14,4	C.G.R.
$E_0 S_{29}^{OF}$	0,459 g	14°,2	3,6462	13,5	Ph
$E_0 S_{29}^{OHF}$	0,459 g	14°,4	3,5966	16	Ph
$\left\{ \begin{array}{l} E_0 S_{30}^{OH} \\ E_0 S_{30}^{OF} \end{array} \right.$	2,13 g	14°,2	3,6462	14,78	Ph
$E_0 S_{30}^{OHF}$	2,13 g	14°,3	3,6212	14,1	Ph
$E_0 S_{30}^{OHF}$	2,13 g	14°,35	3,6089	15	Ph
$\left\{ \begin{array}{l} E_0 S_{31}^{OH} \\ E_0 S_{31}^{OF} \end{array} \right.$	1,59 g	14°,15	3,65885	13,9	Ph
$E_0 S_{31}^{OF}$	1,59 g	14°,2	3,6462	13,9	Ph
$E_0 S_{31}^{OH}$	1,59 g	12°,3	3,6158	14,1	C.G.R.
$E_0 S_{31}^{OF}$	1,59 g	12°,3	3,6156	13,9	C.G.R.
$E_0 S_{31}^{OHF}$	1,59 g	14°,25	3,6337	15,7	Ph
$E_0 S_{31}^{OHF}$	1,59 g	12°,4	3,5869	13,9	C.G.R.
$\left\{ \begin{array}{l} E_0 S_{32}^{OH} \\ E_0 S_{32}^{OF} \end{array} \right.$	3,425 g	14°,2	3,6462	14,1	Ph
$E_0 S_{32}^{OF}$	3,425 g	14°,2	3,6462	13,5	Ph

Référence	Grammes d'ozone	θ en degrés °	d en Å	Nd	Appareils
$E_O S_{32}^{OHF}$	3,425	14°, 15	3,65885	13,9	Ph
$\left\{ \begin{array}{l} E_O S_{33}^{OH} \\ E_O S_{33}^{OF} \end{array} \right.$	4,41 4,41	14°, 2 14°, 15	3,6462 3,65885	13,1 13,7	Ph Ph
$E_O S_{33}^{OHF}$	4,41	14°, 1	3,6715	13,5	Ph
$E_O S_{34}^O$	1,59	14°, 3	3,6212	14,1	Ph
$E_O S_{35}^{OF}$	1,61	14°, 1	3,6715	12,9	Ph
$\left\{ \begin{array}{l} E_O S_{35}^{OH} \\ E_O S_{35}^{OF} \end{array} \right.$	1,61 1,61	14°, 1 14°, 2	3,6715 3,6462	13,3 13,1	Ph Ph
$E_O S_{35}^{OHF}$	1,61	14°, 2	3,6462	13,3	Ph
$\left\{ \begin{array}{l} E_O S_{35}^{OH} \\ E_O S_{35}^{OF} \end{array} \right.$	1,61 1,61	12°, 3 12°, 4	3,6156 3,5869	13,7 13,6	C.G.R. C.G.R.
$E_O S_{35}^{OHF}$	1,61	12°, 3	3,6156	13,9	C.G.R.
$E_O S_{36}^O$	6,43	12°, 45	3,5728	13,6	C.G.R.
$E_O P_{36}^O$	6,43	14°, 1	3,6715	12,9	Ph
$E_O S_{37}^{OH}$	12,69	14°, 15	3,65885	12,9	Ph
$E_O S_{37}^{OHF}$	12,69	14°, 15	3,65885	12,8	Ph
$\left\{ \begin{array}{l} E_O S_{39}^{OH} \\ E_O S_{39}^{OF} \end{array} \right.$	16,67 16,67	14°, 1 14°, 1	3,6715 3,6715	13,3 13,3	Ph Ph
$E_O S_{39}^{OHF}$	16,67	14	3,6972	13,5	Ph
$\left\{ \begin{array}{l} E_O S_{40}^{OH} \\ E_O S_{40}^{OF} \end{array} \right.$	14,31 14,31	14°, 2 14°, 15	3,6462 3,65885	13,5 13,5	Ph Ph
$E_O S_{40}^{OHF}$	14,31	14°, 15	3,65885	12,9	Ph
$E_O S_{40}^{OHF}$	14,31	14°, 25	3,6337	13,3	Ph
$\left\{ \begin{array}{l} E_O S_{41}^{OH} \\ E_O S_{41}^{OF} \end{array} \right.$	13,09 13,09	14° 14°, 2	3,6972 3,6462	13,7 13,7	Ph Ph
$E_O S_{41}^{OHF}$	13,09	14°, 1	3,6715	14,1	Ph

Référence	Θ en degrés °	d en Å	Nd	Appareils
E.L.F.O.	12°, 25	3,6302	14,1	C.G.R.
E.L.F.O.	12°, 25	3,6302	13,9	C.G.R.
E.L.F.O.	14°, 1	3,6715	13,7	Ph
E.L.F.O.	14°, 25	3,6337	13,7	Ph
E.L.F.O.	14°, 15	3,65885	14,1	Ph
E.L.F.O.	14°, 1	3,6715	13,3	Ph

	Référence	d en Å	Nd en Å	n (détermination)
Avant ozonisation	E.L.F.O.	3,64	13,80	6
Après ozonisation		3,63 ₂	14,35	92
	"H"	3,63 ₇	14,14	23
	"F"	3,63 ₁	14,13	23

3.6. RESULTATS

Les tableaux précédents rassemblent les résultats obtenus.

3.6.1. COMPARAISON DES RESULTATS OBTENUS AVANT ET APRES OZONISATION

3.6.1.1. Comparaison des distances interréticulaires \bar{d}

L'erreur relative, sur la distance \bar{d} a été déterminée au paragraphe 3.3.3.1 ; elle est de $\pm 1,5 \%$

	\bar{d}	n	erreur absolue sur \bar{d}
Avant "V"	3,64 Å	6	$\frac{0,055}{\sqrt{6}} = 0,022$
Après "P"	3,63 Å	93	$\frac{0,055}{\sqrt{93}} = 0,006$

$$\text{d'où : } \Delta \bar{d} = |\bar{d}_V - \bar{d}_P| = 0,01 < 0,03$$

Par conséquent

$$\bar{d}_{\text{avant}} = \bar{d}_{\text{après}}$$

L'ozonisation n'a apporté aucun changement dans les distances interréticulaires des plans "pseudographitiques" du noir de carbone.

3.6.1.2. Comparaison des "dimensions de cristallites"

L'erreur relative sur la détermination de N_d a été évaluée à $\pm 3\%$ (paragraphe 3.3.3.2)

	\overline{Nd}	n	erreur absolue sur \overline{Nd}
Avant "V"	13,80	6	$\frac{0,42}{\sqrt{6}} = 0,17$
Après "P"	14,35	92	$\frac{0,43}{\sqrt{92}} = 0,045$

$$\text{d'où: } \Delta \overline{Nd} = | \overline{Nd}_V - \overline{Nd}_P | = 0,55 > 0,22 \text{ \AA}$$

Par conséquent

$$\overline{Nd}_{\text{Après}} > \overline{Nd}_{\text{Avant}}$$

Le sens de cette variation est logique, car les parties les plus mal cristallisées, contenues dans le noir ELFO initial ont une énergie réticulaire plus faibles et sont donc plus facilement attaquées. Après ozonisation, il reste donc seulement les cristallites les mieux "cristallisés".

3.6.2. COMPARAISON DES RESULTATS OBTENUS ENTRE "H" et "F"

3.6.2.1. Comparaison des distances interréticulaires d

	\bar{d} en \AA	n	erreur absolue sur \bar{d} en \AA
"H"	3,63 ₇	23	$\frac{0,055}{\sqrt{23}} = 0,011$
"F"	3,63 ₁	23	$\frac{0,055}{\sqrt{23}} = 0,011$

En conclusion, l'ozonisation par voie humide améliore très légèrement la "cristallinité" des granules de noir de carbone, vraisemblablement par attaque préférentielle des parties les plus mal "cristallisées". Mais elle ne change rien à la distance d des plans pseudographitiques.

$$\text{d'où } \Delta_1 \bar{d} = | \bar{d}_H - \bar{d}_F | = 0,006 < 0,022 \text{ \AA}$$

Par conséquent

$$\bar{d}_H = \bar{d}_F$$

Il n'y a aucune différence entre la partie "haut" et la partie "Fond" de distance interréticulaire

3.6.2.2. Comparaisons des dimensions de cristallites

	\overline{Nd} en Å	n	erreur absolue sur \overline{Nd} en Å
"H"	14,14	23	$\frac{0,43}{\sqrt{23}} = 0,09$
"F"	14,13	23	$\frac{0,42}{\sqrt{23}} = 0,085$

$$\text{d'où } \Delta_1 \overline{Nd} = | \overline{Nd}_H - \overline{Nd}_F | = 0,01 < 0,18$$

Par conséquent, on n'observe aucune différence dans la dimension des cristallites de la partie supérieure "H" et de la partie inférieure "F".

Profil idéal d'une raie

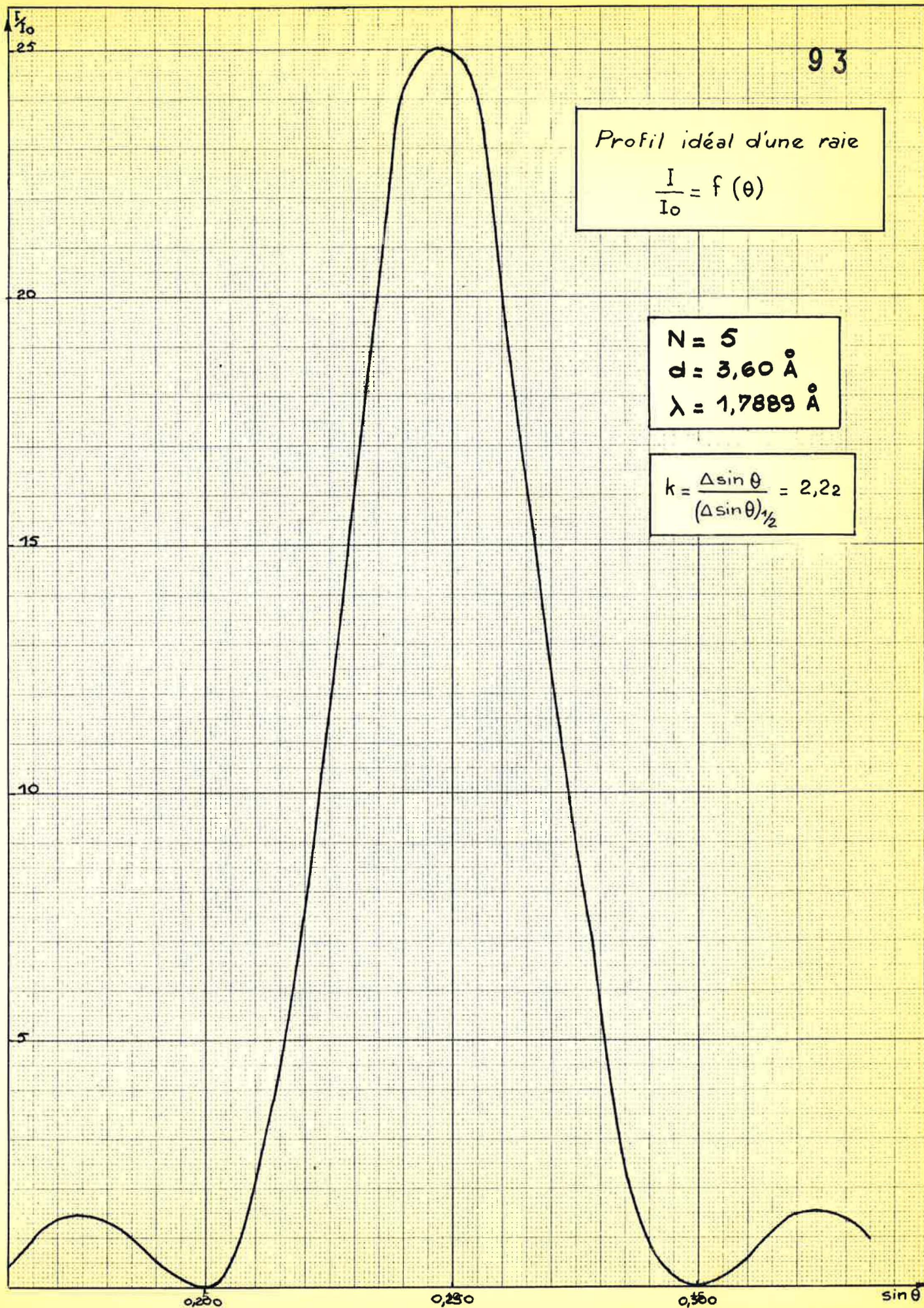
$$\frac{I}{I_0} = f(\theta)$$

$$N = 5$$

$$d = 3,60 \text{ \AA}$$

$$\lambda = 1,7889 \text{ \AA}$$

$$k = \frac{\Delta \sin \theta}{(\Delta \sin \theta)^{1/2}} = 2,22$$



Profil idéal d'une raie

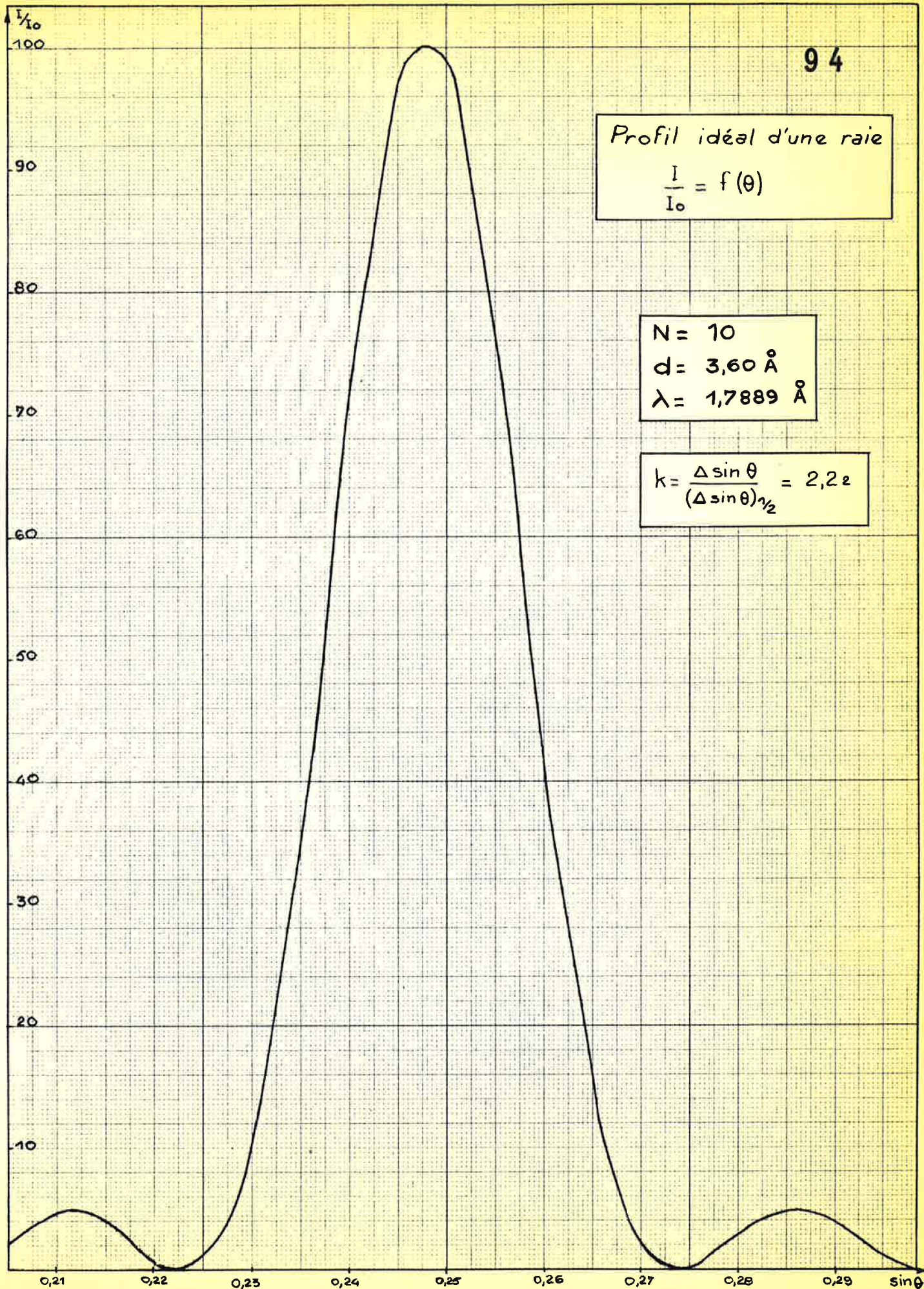
$$\frac{I}{I_0} = f(\theta)$$

$$N = 10$$

$$d = 3,60 \text{ \AA}$$

$$\lambda = 1,7889 \text{ \AA}$$

$$k = \frac{\Delta \sin \theta}{(\Delta \sin \theta)_{1/2}} = 2,22$$



Influence du fond métallique
de la cupule

Diffraction par réflexion sur Philips PW 1010

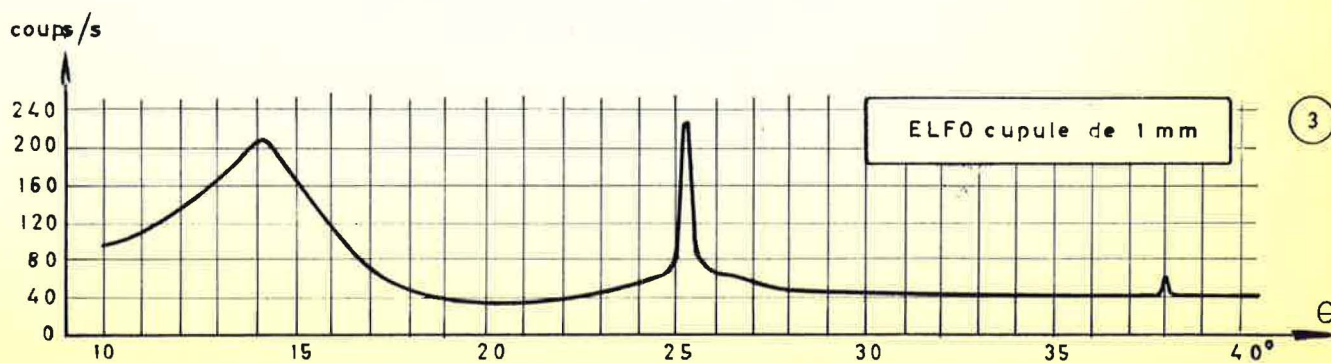
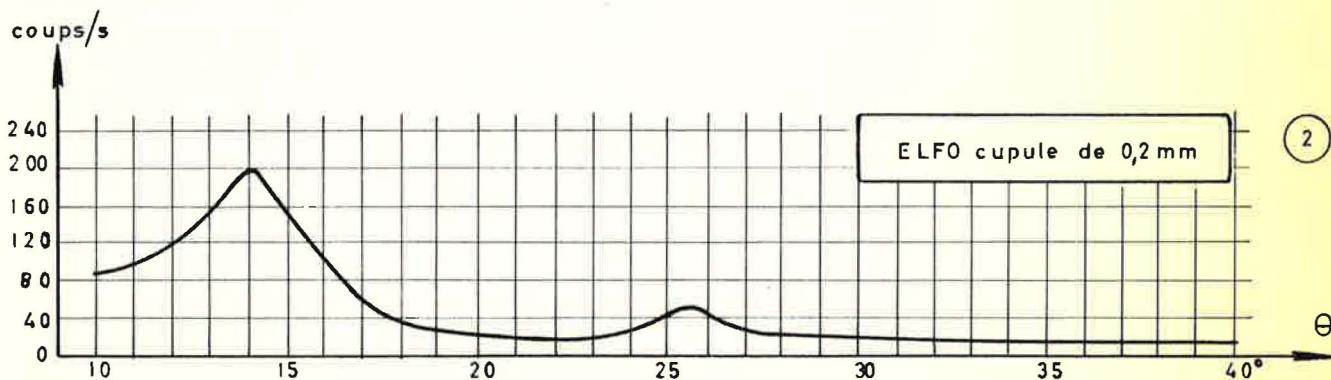
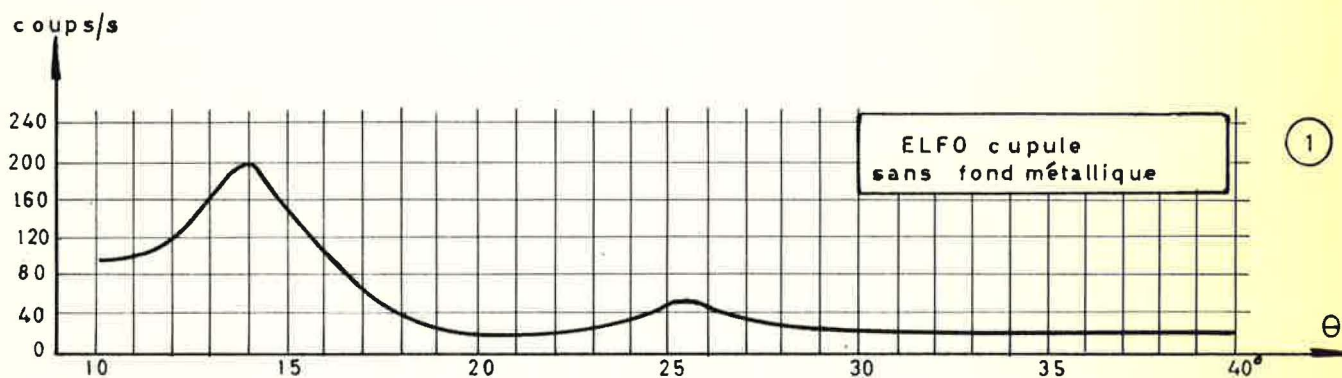
Rayonnement $\text{Co K}\alpha$ $\lambda = 1,7889 \text{ \AA}$

Compteur proportionnel

Vitesse $1/4^\circ \theta$ en 1 minute

Sensibilité 400 coups/s maximum (RM 8)

Constante de temps 4 secondes (CT 4)



Influence du fond métallique
de la cupule

Diffraction par reflexion sur Philips PW 1010

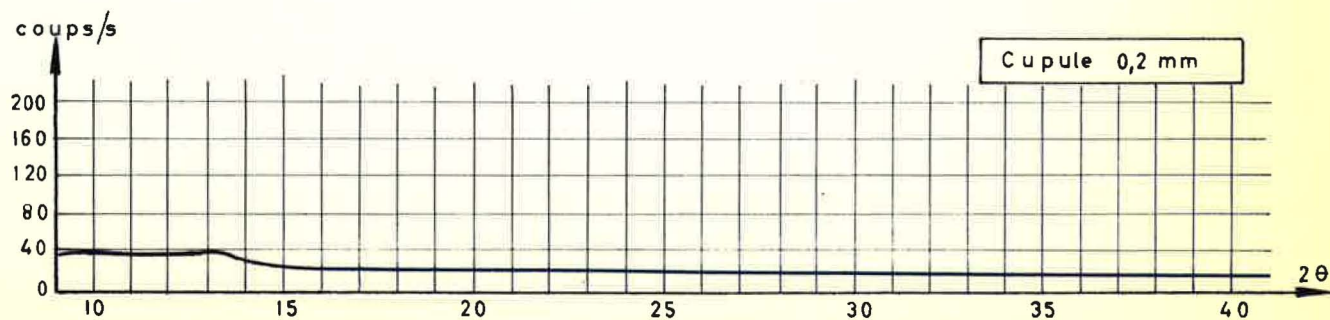
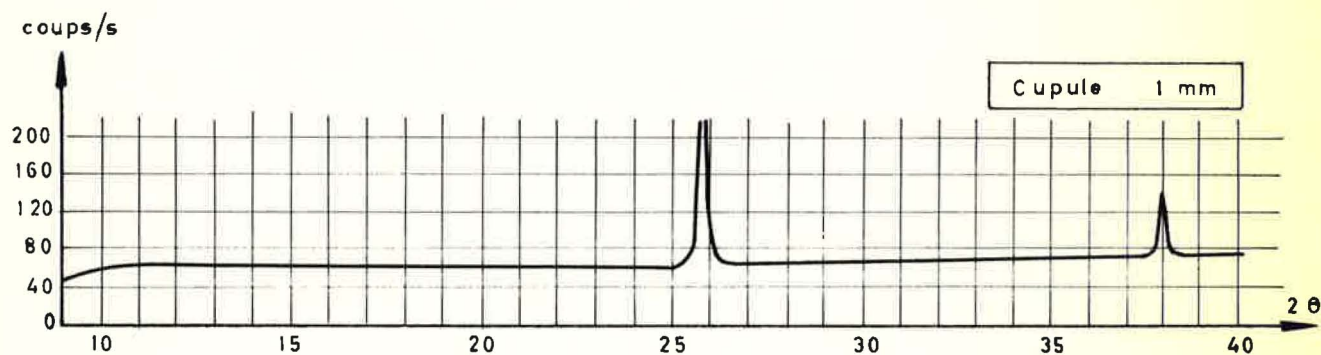
Rayonnement $\text{Co K}\alpha$ $\lambda = 1,7889$ Angströms

Compteur proportionnel

Vitesse $1/4^\circ \theta$ en 1 minute

Sensibilité 400 coups/seconde maximum (RM 8)

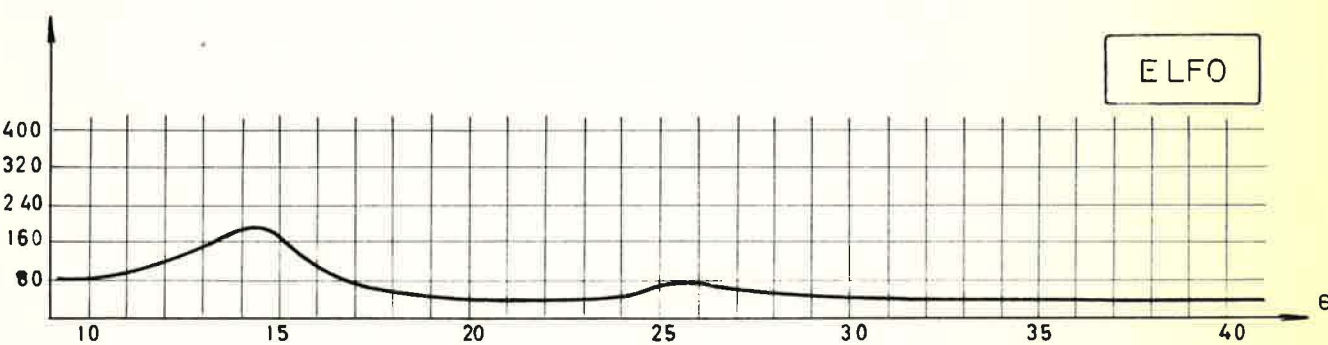
Constante de temps 4 secondes (CT 4)



EXEMPLES DE DIAGRAMMES ENREGISTRES
AVEC LE DIFFRACTOMETRE PHILIPS

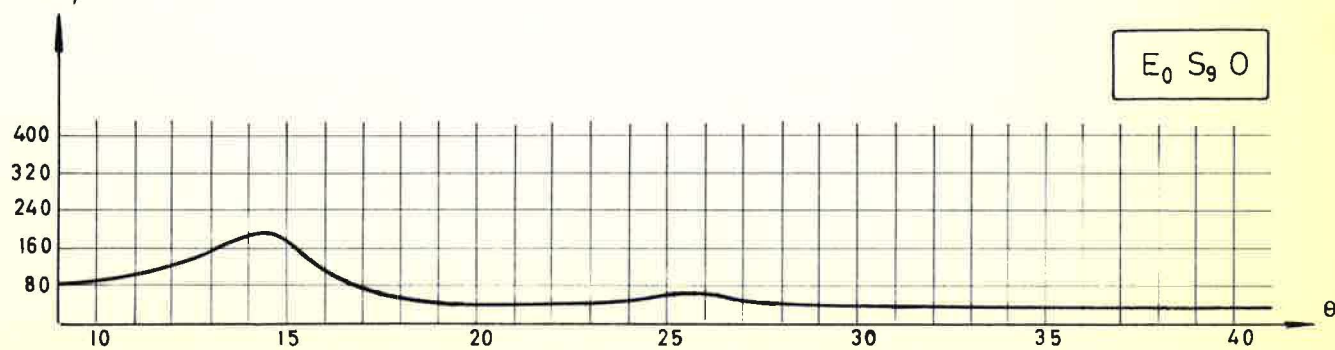
Diffraction par reflexion sur Philips PW1010
Rayonnement Co K_{α} $\lambda = 1,7889 \text{ \AA}$
Compteur proportionnel
Vitesse $1/8^{\circ} \theta$ en minute
Sensibilité = 800 coups maximum (RM16)
Constante de temps = 4 secondes (CT 4)

coups/s



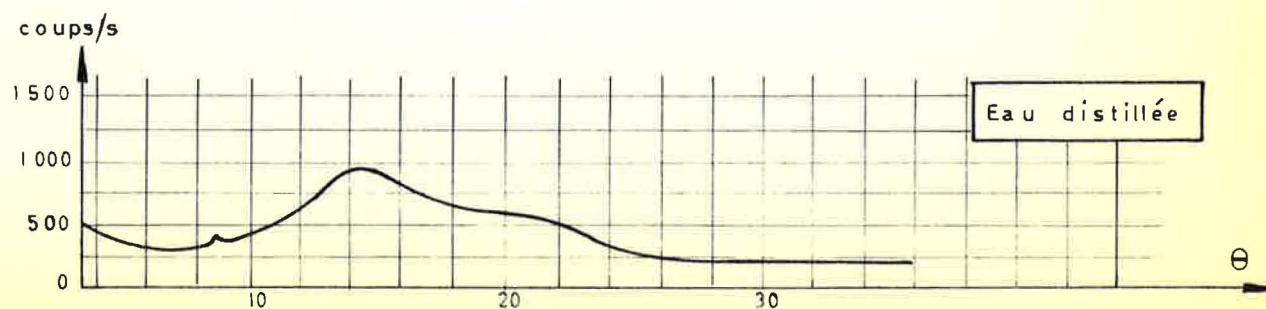
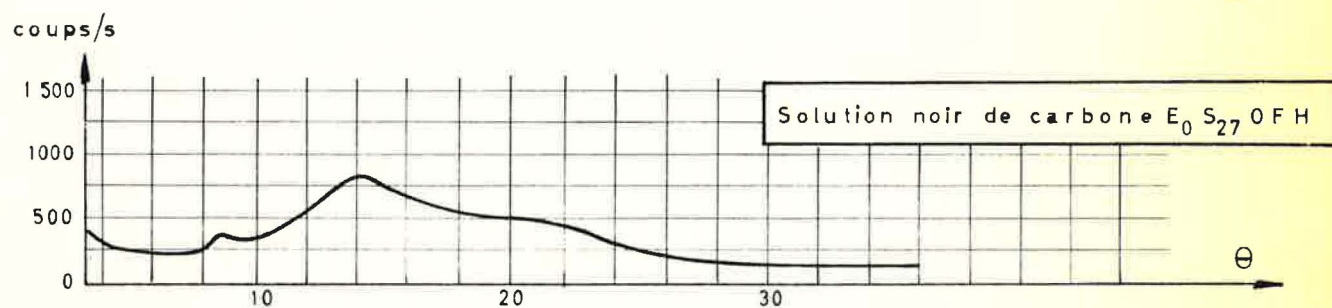
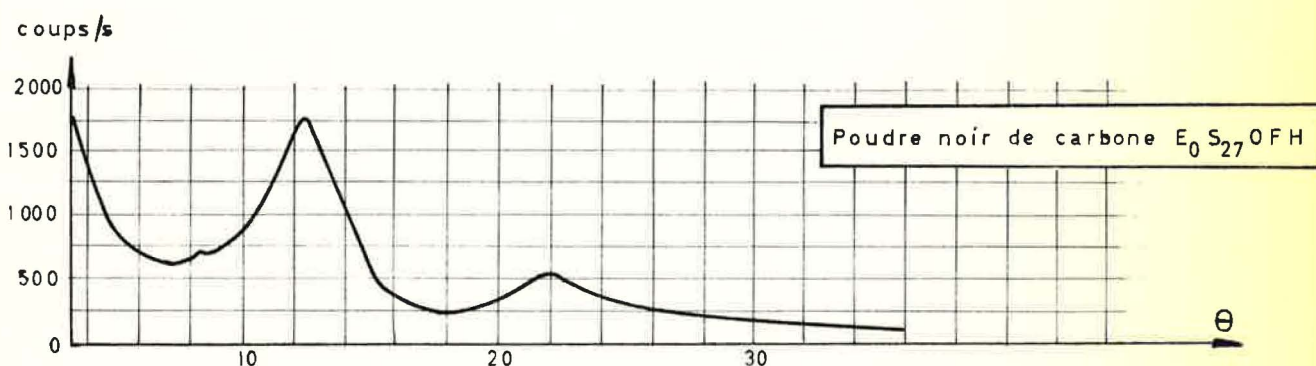
ELFO

coups/s

 $\text{E}_0 \text{S}_9 \text{O}$

DIAGRAMMES ENREGISTRES
AVEC LE DIFFRACTOMETRE CGR Théta 60

Diffraction par transmission sur Théta 60 CGR
Rayonnement monochromatique $\text{Cu K}\alpha$ $\lambda=1,5405 \text{ \AA}$
Compteur a scintillation
Vitesse $1/2^\circ\theta$ en 1 minute
Sensibilité maximum 3 000 coups seconde
Constante de temps 5 secondes



Influence d'une mauvaise dessiccation
de la poudre

Diffraction par transmission sur Théta 60 CGR

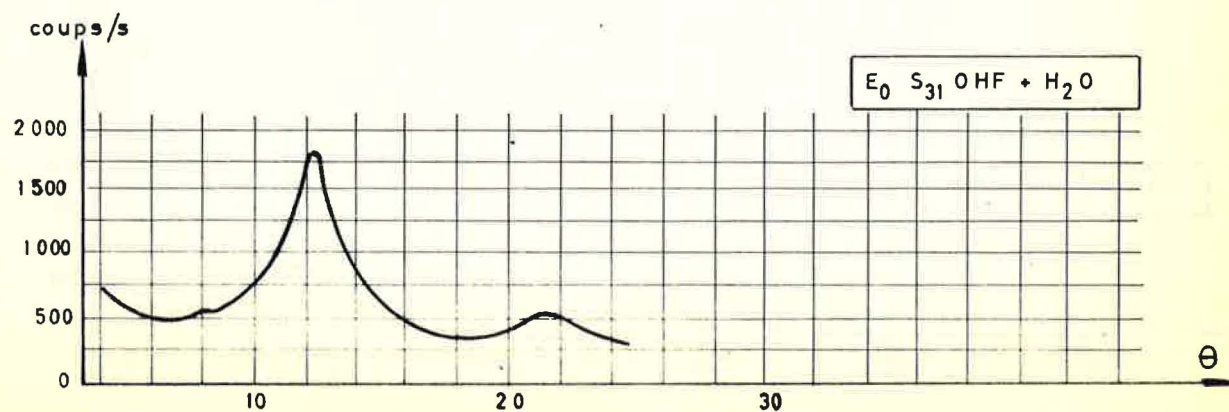
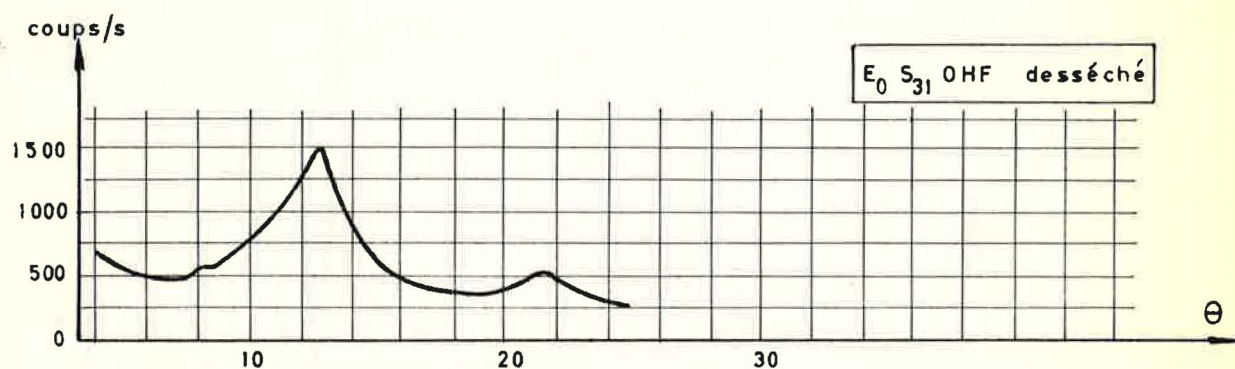
Rayonnement monochromatique Cu $K\alpha$ $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$

Compteur à scintillation

Vitesse $1/2^\circ \theta$ en 1 minute

Sensibilité 3 000 coups/s maximum

Constante de temps 5 secondes



I

$$I = f(\sin \theta)$$

Au voisinage du maximum
correspondant à $d = 3,60 \text{ \AA}$

60

50

40

30

20

10

0

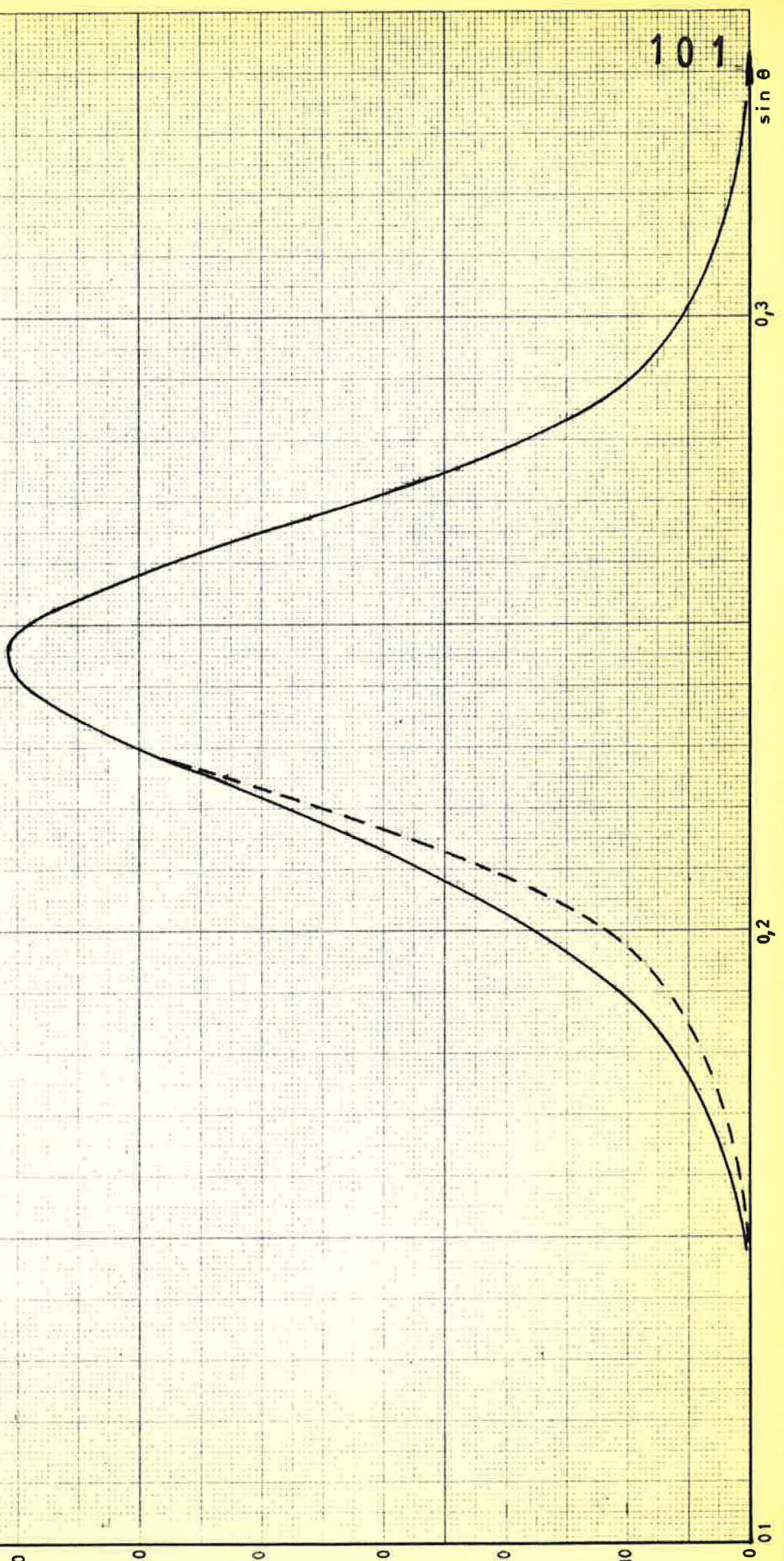
01

0,2

0,3

101

$\sin \theta$



— Chapitre quatrième —

ACIDITÉ TOTALE

MODIFICATIONS DE LA SURFACE DES GRAINS

Nous avons vu aux paragraphes 2.6 et 3.6 que l'oxydation n'avait entraîné aucune modification fondamentale sur la dimension des particules ou leur structure interne. Cependant, c'est seulement après traitement à l'ozone que les grains de noir restent en suspension. Il y a donc bien eu modification de la surface des granules, à savoir apparition de groupements ionisables donc de forces électrostatiques répulsives interparticulaires assurant la stabilité de la suspension. A priori, l'oxydation par l'ozone n'a pu former que des groupes quinone phénol ou acide organique, or, il y a eu une augmentation de la conductivité du sol et apparition d'un pH nettement acide, ce qui ne peut être dû aux fonctions quinone non conductrices, ni aux fonctions phénol pratiquement non diassociées. Seuls, les groupements acides - COOH peuvent être responsables de la modification de la suspension de noir. Nous avons donc entrepris une étude acidimétrique des solutions colloïdales de noir oxydé : pH , conductivité, acidité totale.

4.1. TECHNIQUE DE LA MESURE DU pH

Les erreurs peuvent être dues aux solutions étalons, aux électrodes ou aux voltmètres électroniques de mesure.

Nous examinerons donc successivement ces trois points.

4.1.1. SOLUTIONS TAMPONS

Les solutions tampons nécessaires sont fabriquées au Laboratoire selon les formules élaborées par le National Bureau of Standards de Washington et rapportées comme suit par Malcolm Dole dans son ouvrage : "L'électrode de verre".

"Le phtalate acide de potassium à la concentration de 0,05 M/l
donne à 25°C un pH de 4,005
à 38°C un pH de 4,02

Un mélange de phosphate acide monopotassique à la concentration de 0,025 M/l et de phosphate acide disodique à la concentration de 0,025 M/l donne à 25°C un pH de 6,855
à 38°C un pH de 6,835

Enfin, le borate de sodium ($B_4O_7Na_2 \cdot 10 H_2O$) à la concentration de 0,05 M/l donne à 25°C un pH de 9,180
à 38°C un pH de 9,070

Pour la fabrication de ces tampons, nous utilisons des produits Prolabo de qualité "RP" ou des produits Merck, mais si l'on ne prend pas de précautions spéciales, leurs pH évoluent assez rapidement dans le temps. Il est toujours possible de préparer les tampons très peu de temps avant l'emploi, mais cela entraîne de grandes difficultés pratiques car cette préparation est assez longue.

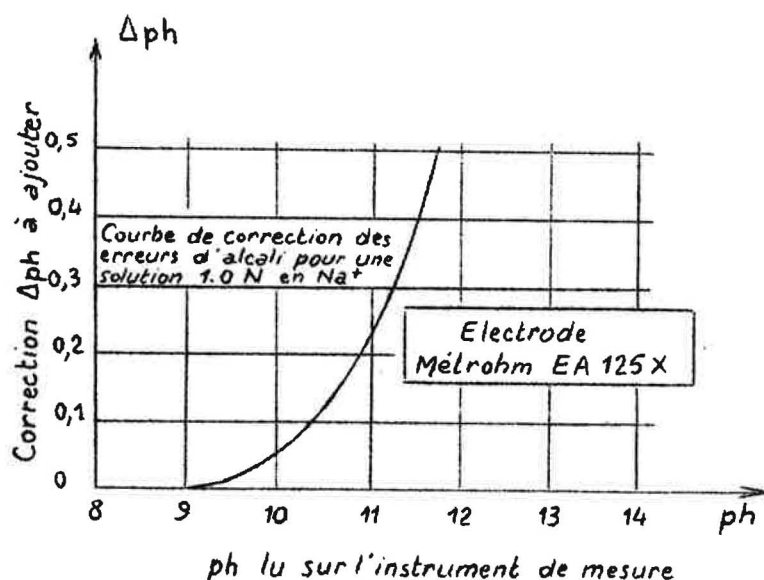
Nous avons alors essayé de sceller les flacons de verre contenant ces tampons et de stériliser le tout à l'étuve à 110°C, mais cet essai n'a pas été couronné de succès, la conservation des tampons n'ayant pas été sensiblement améliorée. Il semble donc que la modification lente du pH d'un tampon soit due à une réaction chimique lente plutôt qu'à l'action de microorganismes ; or tout processus physico-chimique voit sa vitesse ralentie par un abaissement de température ; nous avons donc pensé à conserver nos tampons à -20°C dans des flacons en polyéthylène. Le mieux serait évidemment de stériliser les tampons à 110°C avant de les conserver solidifiés à -20°C, mais il est difficile de trouver des flacons chimiquement inertes et mécaniquement satisfaisants aussi bien à +110°C qu'à -20°C.

Nous avons donc renoncé à la stérilisation préalable et nous procédons dorénavant comme suit ;

Nous fabriquons une quantité assez importante de chaque tampon que nous répartissons dans des flacons plastiques d'environ 50 cm³ : ces derniers sont disposés dans un compartiment frigorifique maintenu à -20°C et retirés avant leur emploi afin d'être disposés dans une étuve à 25°C où ils prendront la température standard à laquelle nous faisons les mesures. Dans ces conditions, les erreurs dues à la variation des étalons ne dépassent pas 1/100 unité pH au bout de 6 mois de stockage. Cette cause d'erreur peut être considérée comme éliminée et il convient d'examiner maintenant le comportement des électrodes de mesure.

4.1.2. ELECTRODES

Nous utilisons une électrode combinée à microboule avec rodage Metrohm EA 125 X, construite avec des membranes très robustes et se prêtant à toutes les mesures dans la gamme 0 à 11 pH.



Ce type d'électrode permet d'opérer sur de faibles quantités et c'est la raison pour laquelle nous l'avons choisie (voir schéma page 134). Sa résistance est d'environ 400 mégohms à 20°C. Cependant le constructeur signale une erreur due à l'électrode: si on étalonne sur pH4 et si on plonge ensuite l'électrode dans un liquide de pH 9 on ne peut demander une précision supérieure à 0,05 unités pH.

Cet écart est dû à la "non linéarité" de l'électrode et cela entraîne, pour les mesures de précision, l'obligation d'étalonner le pHmètre à l'aide d'un tampon ayant un pH voisin de celui que l'on veut mesurer. Au-delà de pH = 9, il s'introduit une erreur supplémentaire, dite erreur d'alcali; le schéma de la page précédente en donne la variation en fonction du pH pour l'électrode Metrohm EA 125 X, dans le cas d'une solution normale en ions Na^+ . Tout cela est classique, mais il faut encore savoir si l'électrode Metrohm EA 125 X conserve ses qualités dans un milieu aussi particulier que les suspensions ou les sols de noir de carbone.

Pour répondre à cette question, nous effectuons le cycle d'opérations suivant: étalonner l'électrode sur un pH connu, par exemple 4,005 à 25°C, rincer à l'acide chlorhydrique N/10 et à l'eau distillée, plonger l'électrode dans un sol de noir de carbone pendant un temps Δt , rincer à l'eau distillée, puis mesurer à nouveau le pH du tampon ayant servi à l'étalonnage. Les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux ci-dessous :

pH de départ = 4,005				
	$\Delta t=5$ minutes	$\Delta t=30$ minutes	$\Delta t= 1$ heure	$\Delta t = 6$ heures
pH	4,008	4,008	4,008	4,008
mesuré	4,007	4,007	4,007	4,008
après le temps Δt	4,007	4,007	4,007	4,008
moyenne	4,007	4,007	4,007	4,008
écart en unité pH	+ 0,002	+ 0,002	+ 0,002	+ 0,003

pH de départ = 6,855				
	$\Delta t=5$ minutes	$\Delta t=30$ minutes	$\Delta t= 1$ heure	$\Delta t=6$ heures
pH mesuré après le temps Δt	6,865 6,865 6,865	6,865 6,864 6,864	6,865 6,864 6,866	6,865 6,865 6,865
moyenne	6,865	6,864	6,865	6,865
écart en unité pH	+ 0,010	+ 0,010	+ 0,010	+ 0,010

Nous n'avons pas fait de mesures avec le tampon 9,180 car à ces pH élevés l'erreur systématique due à l'électrode est prédominante et rendrait illusoire toute recherche relative à l'influence d'un séjour dans le noir de carbone.

En tout cas, le séjour même prolongé dans un sol de noir de carbone ne perturbe pas le fonctionnement des microélectrodes combinées Métrohm EA 125 X que nous utilisons.

L'erreur due aux électrodes étant maintenant connue, il importe de vérifier la fidélité et la précision de notre appareillage électronique.

4.1.3. APPAREILS DE MESURE

4.1.3.1. Potentiomètre à compensation radiometer

Il s'agit d'un instrument potentiométrique de "haute précision" permettant de lire facilement le $1/1000^e$ d'unité pH grâce à une pile étalon incorporée et à un potentiomètre rigoureusement linéaire entièrement transistorisé, il fonctionne sur pile, ce qui le met à l'abri des fluctuations éventuelles du réseau EDF. Pour prétendre à une telle précision, il faut d'abord stabiliser la température : nous thermostations à 25°C toutes les solutions dont nous voulons mesurer le pH à l'aide d'un ultra thermostat type Colora qui fait circuler un courant d'eau maintenu à $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$ dans un récipient à double paroi, avec agitateur magnétique; un couvercle rodé permet d'opérer, si nécessaire, à l'abri de l'air, par exemple dans un courant d'azote (voir croquis page 134).

Fidélité

pH vrai (étalonnage)	pH lu	moyenne	écart
4,005	4,005 4,005 4,01 * 4,009 * 4,01 *	4,0078	+ 0,0028
6,855	6,855 6,855 6,850 6,855 6,852	6,8535	- 0,0015
9,180	9,180 9,165 9,175	9,173	- 0,007

Après étalonnage sur un tampon connu, nous retirons l'électrode combinée du tampon, nous la rinçons abondamment avec de l'eau distillée, nous l'essuyons, puis nous mesurons à nouveau le pH du tampon. L'opération a été répétée plusieurs fois avec des tampons différents les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau précédent. Les chiffres signalés par un astérisque (*) correspondent à des mesures pour lesquelles nous avons volontairement négligé le rinçage et l'essuyage de l'électrode : nous notons donc l'importance d'un nettoyage très soigné entre chaque mesure. Mais nous voyons que l'infidélité éventuelle du potentiomètre Radiometer n'entraîne jamais d'erreur supérieure à 0,007 unités pH, même dans les plus mauvais cas, c'est à dire en milieu basique. En fait, nous n'opérons qu'en milieu légèrement acide tant pour l'étalonnage que pour les mesures proprement dites et dans ces conditions l'erreur s'abaisse à 0,003 unités pH. Malheureusement, il ne suffit pas que l'appareil soit fidèle, il faut aussi, pour la commodité de l'emploi, qu'il soit précis.

Précision

Nous étalonnons le pH mètre avec un tampon donné et nous comparons la valeur vraie des autres tampons à la valeur réellement lue sur l'appareil. Naturellement, tous les tampons sont fraîchement préparés, les erreurs ne peuvent donc être attribuées qu'à l'ensemble des électrodes et de l'appareillage électronique.

Les résultats obtenus ont été rassemblés dans le tableau de la page suivante :

pH d'étalonnage	pH de contrôle		Ecart moyen (en unités pH)
	valeur vraie	valeurs lues	
4,005	6,855	6,857	+ 0,0005
		6,855	
		6,855	
		6,855	
6,855	9,180	9,185	+ 0,009
		9,190	
		9,190	
		9,190	
9,180	4,005	4,015	+ 0,013
		4,020	
		4,018	
		4,018	
6,855	9,180	9,195	+ 0,010
		9,195	
		9,180	
		9,190	
4,005	9,180	4,025	+ 0,020
		4,025	
		4,025	
		4,025	
6,855	6,855	6,859	+ 0,004
		6,855	
		6,860	
		6,860	

Si l'on ne tient pas compte du tampon basique, nous obtenons une précision de 0,015 unité pH

En conclusion, le potentiomètre Radiometer permet d'effectuer des mesures absolues de pH à 0,015 unités près.

4.1.3.2. Potentiographe Metrohm

Cet appareil enregistreur, nous sert à doser potentiométriquement les sols de noir de carbone, ce qui permet d'éliminer l'erreur due à la non-objectivité de tout opérateur. Le principe de l'appareil est simple : le déroulement du papier enregistreur est synchronisé avec l'avancement d'un piston en téflon dans une burette cylindrique contenant le réactif. Le stylet, qui suit les variations de pH, inscrit donc directement la courbe reliant le pH au nombre de cm³ de réactif déjà versés, puisque la vitesse de déroulement de la feuille est proportionnelle au débit de réactif.

Fidélité

pH vrai (étalonnage)	pH lu	Moyenne	Ecart
4,00	4,00 4,00 4,05 4,00 4,05	4,02	+ 0,02
6,85	6,85 6,85 6,90 6,85 6,90 6,90	6,87	+ 0,02
9,20	9,20 9,20 9,20 9,20 9,20	9,20	0,00

Pour un pH donné, la température influe relativement peu sur la fem de la pile constituée par une électrode de verre et une électrode de référence; une incertitude de plusieurs degrés sur la température n'entraîne qu'une incertitude assez faible sur le pH. Or, le potentiographe Metrohm est, de l'aveu même de son constructeur, un appareil beaucoup moins précis que le pH-mètre Radiometer précédemment étudié; il est donc inutile de thermostatier notre vase de mesure. A part cela, la méthode de contrôle est la même; les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau de la page 111.

La fidélité de cet appareil est donc excellente, et ne peut intervenir dans la précision finale des mesures.

Précision

Comme pour le pH-mètre de précision, après avoir étalonné l'appareil avec un tampon, nous mesurons les pH des autres tampons, ce qui conduit aux résultats rassemblés à la page suivante; résultats nous montrant que l'erreur est systématique.

Il a été vérifié que cela n'était pas dû à un rinçage insuffisant de l'électrode, pour cela, nous avons effectué le cycle suivant : étalonnage sur un tampon, par exemple 4,00, rinçage à l'eau distillée, mesure du pH du tampon 6,85, rinçage à nouveau à l'eau distillée, mesure du pH du tampon 9,20, rinçage de l'électrode et retour au tampon 4,00 d'étalonnage.

Nous retrouvons exactement le même pH d'étalonnage; le rinçage n'est donc pas en cause, cette erreur systématique est bien due à une mauvaise réponse de l'électrode.

pH d'étalonnage	pH de contrôle		Ecart moyen
	valeur vraie	valeurs lues	
4,00	6,85	6,80 6,80 6,80 6,80	- 0,05
	9,2'	8,95 9,00 8,95 9,00	- 0,23
6,85	4,0	4,05 4,10 4,10 4,10	+ 0,05
	9,2	9,15 9,05 9,10 9,10	- 0,10
9,20	4,0	4,30 4,30 4,30 4,30	+ 0,30
	6,85	7,00 7,00 7,00 7,00	+ 0,15

En résumé, après cette étude de la fidélité et de la précision de l'appareil, nous pouvons affirmer que nous obtenons des résultats valables à 0,05 unités pH près, à la seule condition de choisir pour étalon un tampon dont le pH ne diffère pas de plus de 3 unités des pH à mesurer. Sinon, la non-linéarité de l'électrode peut entraîner des erreurs considérables atteignant par exemple 0,3 unités pH quand on mesure un pH basique avec étalonnage sur pH = 4,00

4.2. TECHNIQUE DES MESURES DE CONDUCTIVITE

La résistance électrique R d'un conducteur cylindrique de longueur L et de section S est donnée par la formule bien connue: $R = \rho \cdot \frac{L}{S}$ où le facteur de proportionnalité ρ est caractéristique de la substance constituant le conducteur: on l'appelle "résistivité". En électrochimie, on préfère utiliser l'inverse de la résistivité, à savoir la conductivité λ ; il est en effet possible d'attribuer à chaque ion (i) présent dans la solution un coefficient λ_i tel que $\lambda = \sum_i (C_i \lambda_i)$, en désignant par C_i la concentration de l'ion (i); cette additivité des conductivités ioniques λ_i simplifie beaucoup de formules.

La mesure de la conductivité s'opère en plongeant un ensemble de deux électrodes dans la solution à étudier et en mesurant la résistance R du conducteur à trois dimensions constitué par le liquide baignant les électrodes. Celles-ci ont des dimensions déterminées et sont disposées l'une par rapport à l'autre de façon invariable; dans ces conditions, il suffit de décomposer le conducteur à trois dimensions

en une infinité de tubes de courant en parallèle pour démontrer que R est inversement proportionnel à la conductivité λ :

$$\lambda = \frac{k}{R}$$

La résistance étant mesurée en ohms, on exprime généralement la conductivité en siemens, autrement dit en mhos/cm, c'est à dire en $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$; le coefficient k est déterminé, pour chaque "cellule de mesure", c'est à dire pour chaque ensemble de deux électrodes, grâce à un étalonnage préalable à l'aide d'un étalon de conductivité connue.

Les erreurs de mesure peuvent provenir des étalons, des cellules ou enfin de l'appareil électronique; examinons successivement ces divers points :

4.2.1. SOLUTIONS ETALONS

Les étalons habituels ne convenaient pas, car il fallait employer des étalons ayant des conductivités du même ordre de grandeur que celles des sols de noir de carbone soit de 10 à 1 000 micromhos/cm. Nous avons donc utilisé des solutions diluées de chlorure de potassium, fabriquées au laboratoire avec un produit R.P préalablement desséché pendant 24 heures dans une étuve maintenue à 110°C; en fait, seule la solution 10^{-2}M a été préparée par pesée à 0,1 mg près sur une balance de précision Mettler; les solutions 10^{-3}M et 10^{-4}M ont été obtenues par dilution à partir de cet étalon primaire. Les conductivités de ces étalons sont données indirectement par les "Tables Internationales Critiques" volume VI page 231 et suivantes, où nous avons relevé les données ci-dessous :

C	0	10^{-4}	$5 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}	$5 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}
$\Lambda 25^\circ \text{C}$	149,86		147,81	146,95	143,35	141,27
$\Lambda 18^\circ \text{C}$		128,84	127,86	127,07	124,15	122,50

C représentant la concentration en équivalent gramme par litre et Λ la conductivité équivalente en mhos-cm².

Il manque la conductivité équivalente à 25°C pour la solution 10⁻⁴M: il a fallu tracer la courbe $\Lambda_{25} = f(\sqrt{C})$ et par une interpolation facile (la variation étant à peu près linéaire), nous avons trouvé $\Lambda_{25}^{10^{-4}} = 148,9$ (voir courbe page 135), d'où finalement le tableau de valeur de la conductivité elle-même, exprimée en mhos/cm ou siemens.

C		10 ⁻⁴ M	10 ⁻³ M	10 ⁻² M
λ en micromhos/cm	18°	12,88	127,07	1225
	25°	14,89*	147	1413

La conservation de ces étalons dans des flacons en polyéthylène, ou même en verre, ne présente pas de difficultés spéciales, le chlorure de potassium n'étant pas susceptible d'évolution chimique.

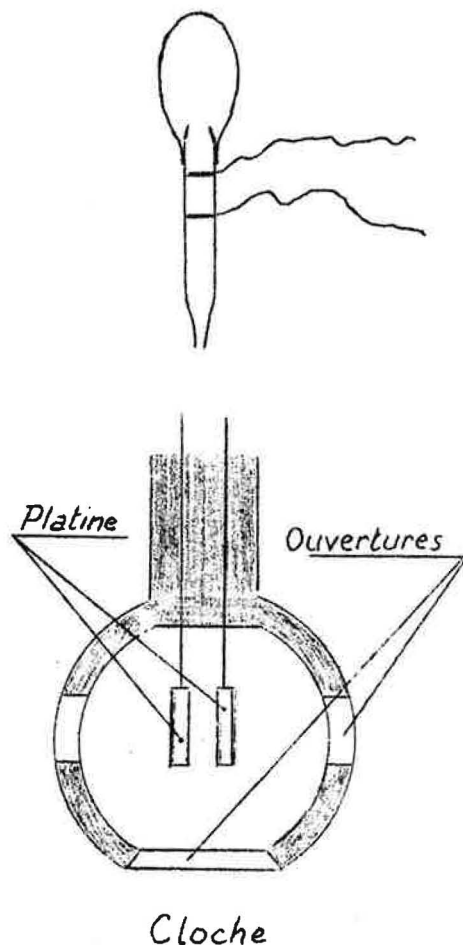
* Soulignons que 14,89 est la seule valeur obtenue par interpolation; les autres ont été trouvées dans les tables.

4.2.2. LES CELLULES

4.2.2.1. Choix de la cellule

De nombreux modèles de cellules sont proposés par les constructeurs; dans notre cas, le meilleur est celui qui permet des mesures précises tout en utilisant le moins de solution possible.

Les propriétés des solutions colloïdales sont en effet difficilement reproductibles, même si la préparation a été soigneusement normalisée et il convient d'effectuer le maximum de déterminations sur un même échantillon: la multiplicité des prélèvements à effectuer sur cet échantillon en vue des diverses analyses (rayons X , granulométrie, taux de décantation, dosages pH-métriques ou conductimétriques, etc...) implique que chaque prélèvement soit aussi réduit que possible.



A cet égard, les cellules constituées par une pipette munie de deux électrodes intérieures en forme d'anneaux sont idéales, car elles permettent d'opérer sur une fraction de cm^3 , elles ne conviennent malheureusement qu'à des mesures isolées et non à des dosages. Ces derniers exigent absolument des cellules plongeantes que l'on immerge dans le becher de dosage; le type commercial habituel comporte deux plaques de platine parallèles entourées par une cloche de protection en verre munie de quelques trous assurant la circulation du liquide; ce genre de cellule exige environ 20 cm^3 de liquide et ne nous convient donc pas.

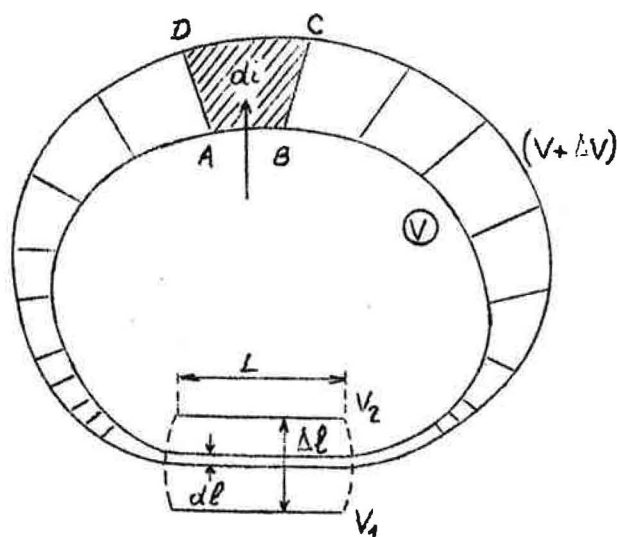
Il faut supprimer la cloche de protection, ce qui permet théoriquement d'opérer dans un très petit bécber sur une quantité réduite de solution. Malheureusement, la conductivité mesurée dépend nettement de la position de la cellule par rapport aux parois du bécber cela est bien normal, car les lignes de courant ne se limitent pas à l'espace parallélipipédique situé entre les électrodes, elles emplit-

sent la totalité du bécher. Autrement dit, la conductance du conducteur à trois dimensions précédemment envisagé dépend de ses limites, ce qui est bien évident à priori, et la constante d'étalonnage K est mal définie. Démontrons le expérimentalement avec un modèle agrandi à deux dimensions, c'est-à-dire à l'aide de la cuve rhéographique représentée sur le schéma A, page 136. Le millivoltmètre repéré mV sert à vérifier que la pointe de mesure est bien au même potentiel que le curseur de l'autotransfo T ; le voltmètre repéré V mesure le potentiel de la pointe par rapport aux électrodes. L'influence de la proximité éventuelle des parois du bécher sur la forme des surfaces équipotentielles et des lignes de courant est évidente (schémas A, B, C, page 137)*

La conductance de l'ensemble des tubes de courant autres que ceux qui parcourent l'espace parallélipipédique situé entre les électrodes peut être appelé "conductance parasite", par opposition à la "conductance principale", c'est-à-dire à celle de cet espace parallélipipédique situé entre les deux électrodes. La construction de Théodore LEHMANN permet de mesurer le rapport de la conductivité parasite à la conductivité principale à condition de connaître parfaitement la différence de potentiel ΔV entre deux équipotentielles voisines. C'est cette exigence qui explique le montage particulier du voltmètre \textcircled{V} : pour mesurer le voltage approximatif d'une équipotentielle par rapport aux électrodes, on branche le voltmètre \textcircled{V} entre la pointe de mesure et l'électrode E_1 . Mais pour mesurer avec précision la différence de potentiel ΔV entre deux équipotentielles (1) et (2), le mode opératoire est plus compliqué: le voltmètre \textcircled{V} est placé entre la pointe de mesure et le curseur de l'autotransformateur T' que l'on règle de telle manière que le voltmètre \textcircled{V} soit au zéro quand la pointe de mesure est sur l'équipotentielle (1); on place alors la pointe de mesure sur l'équipotentielle (2) et on lit ΔV avec une grande précision.

* Les lignes équipotentielles sont en trait plein simple et les lignes de courant en trait plein conventionnellement fléché

Ce mode opératoire permet d'utiliser la gamme 1 volt du voltmètre (V).



On trace ensuite les lignes de courant, orthogonales aux équipotentielles, en choisissant leur écartement de façon à obtenir des quadrilatères aussi proches que possible de carrés.

Dans ces conditions, en appelant :

- (\vec{E} le champ électrique
- (di l'intensité dans un tube de courant
- ($\vec{\delta}$ la densité de courant

nous pouvons écrire :

$$\begin{aligned} (\quad AD \times \vec{E} &= \Delta V \\ (\quad di &= \delta \cdot AB = \lambda \cdot E \cdot AB \end{aligned}$$

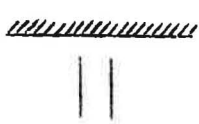

$$\text{Or, } AB = AD \quad \text{donc } di = \lambda \cdot \Delta V$$

Tous les tubes de courant obéissant à la condition de Théodore LEHMANN ($AB=AD$) sont donc traversés par la même intensité. Si l'on compte n_e tubes semblables à l'extérieur de l'espace compris entre les électrodes, et n_i à l'intérieur, le rapport $\frac{n_e}{n_i}$ n'est autre que le rapport η de la conductivité parasite à la conductivité principale. Le nombre n_e s'obtient par simple lecture du diagramme relevé à la cuve rhéographique; le nombre n_i se calcule en remarquant que :

$$\frac{dl}{\Delta l} = \frac{\Delta V}{V_1 - V_2} \quad \text{d'où } n_i = \frac{L}{dl} = \frac{L}{\Delta l} \cdot \frac{V_1 - V_2}{\Delta V}$$

Cherchons maintenant à minimiser autant que possible l'influence des parois, c'est à dire l'importance relative de cette conductivité parasite.

Il suffit pour cela de recouvrir de verre ou d'un vernis isolant quelconque la face extérieure et les arêtes de chacune des électrodes. De cette façon, les tubes de courant considérés comme "parasites", c'est à dire ceux qui parcourent l'ensemble du b cher, se terminent en pointe sur les limites des faces intérieures des électrodes. Notre modèle agrandi à deux dimensions montre qu'il en est bien ainsi (schémas A, B, C, p. 139-140). Les résultats, dans le cas des électrodes non recouvertes, puis recouvertes d'un vernis isolant, (schémas A et B pages 141 et 142), situées à 15 cm de la paroi, sont rassemblés dans le tableau suivant :

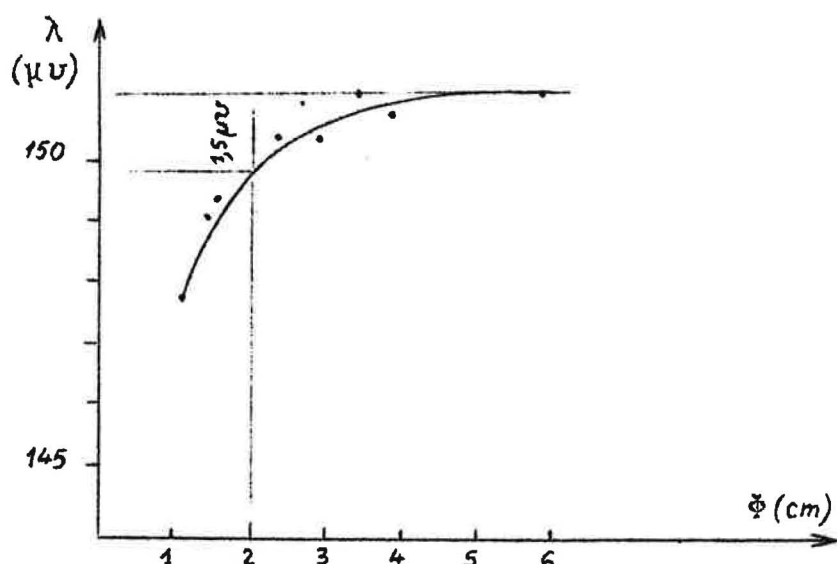
$\eta_1 = \frac{\text{Conductivité parasite}}{\text{Conductivité principale}} = \frac{\text{Nomb. de carrés à l'ext. des �lectrod.}}{\text{Nomb. de carrés entre les électrodes}}$		
Position		
Etat des electrodes		
Non vernies	0,75	0,70
Vernies	0,25	0,15

Le vernissage des faces externes des électrodes diminue considérablement l'influence de la conductance parasite. Mais ces

* Les lignes  quipotentiell s sont en trait plein simple et les lignes de courant en trait plein conventionnellement fléché

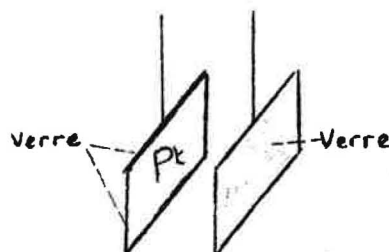
expériences ont été réalisées sur un modèle à deux dimensions, en immergeant à moitié les électrodes. Afin d'apprécier la validité des résultats précédents dans le cas plus compliqué d'un problème à trois dimensions, des électrodes dix fois plus petites et recouvertes de verre sur les faces externes et sur les arêtes ont été fabriquées et plongées ensuite entièrement dans des béciers de diamètre de plus en plus petit. Nous avons mesuré dans ces conditions la conductivité d'une solution de chlorure de potassium et obtenu les résultats suivants, si ϕ est le diamètre du bécier :

ϕ (en cm)	6	4	3,5	3	2,5	1,7	1,2
λ (en μv)	151	151	152	152	152	151	148
	150	151	151	150	150	149	148
	152	150	150	149	149	148	147
Moyenne	151	150,7	151	150,3	150,3	149,3	147,7



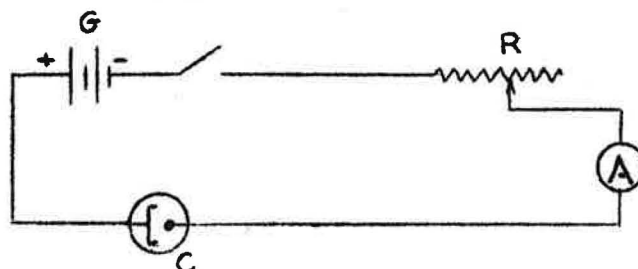
Comme prévu, la conductivité mesurée augmente avec le diamètre du bécier, mais elle tend très rapidement vers sa valeur limite: l'erreur relative est inférieure à 1 % dès que le diamètre du bécier dépasse 2 cm.

En définitive, le meilleur type de cellule comporte des plaques parallèles dont les faces externes ainsi que les arêtes sont recouvertes de verre, il suffit alors de 5 cm^3 de liquide pour abaisser l'erreur à moins de 1 %.



4.2.2.2. Platinage éventuel des électrodes

Pour éviter la polarisation des électrodes de mesure, on recommande généralement d'utiliser une fréquence de l'ordre de 1000 Hz, mais aussi de "platiner" les électrodes, c'est à dire de les recouvrir d'un dépôt électrolytique de mousse de platine. C'est ce que nous avons essayé, à l'aide du montage suivant :



G : Batterie d'accumulateurs alcalins (potasse 24°B) - $V = 5$ volts

R : Boîtes de résistances A.O.I.P. donnant une résistance variable de 0,1 à 111,1 ohms

A : Ampèremètre gradué de 0 à 2 ampères

C : Cellule d'électrolyse: les deux plaques de la cellule conductimétrique sont court-circuitées et servent de cathode, tandis qu'un fil de platine sert d'anode.

Le mode opératoire consiste à laver les plaques successivement avec de l'eau distillée, de la potasse, à nouveau de l'eau distillée, puis de l'acide nitrique chaud dilué au tiers et enfin de l'eau distillée. On plonge ensuite la cellule dans un bain électrolytique constitué par :

$$\left\{ \begin{array}{l} 3 \text{ g de PtCl}_4 \\ 0,02 \text{ g de (CH}_3\text{COO)}_2 \text{ Pb} \\ 100 \text{ g d'eau distillée} \end{array} \right.$$

On ferme le circuit et on règle le rhéostat R pour que l'intensité I soit de 0,20 ampère par cm^2 . On laisse se poursuivre l'électrolyse pendant 10 minutes; la cellule est lavée à l'acide sulfurique dilué, puis à l'eau distillée: elle est alors prête à l'emploi.

4.2.2.3. Comportement d'une cellule platinée vis à vis des suspensions de noir de carbone

Après étalonnage avec une solution 0,01 M en KCl, la cellule nouvellement platinée est soigneusement rincée, puis plongée pendant un temps Δt dans une suspension de noir de carbone; après rinçage à l'eau distillée, nous mesurons à nouveau la conductivité de l'étalon de départ. Toutes les expériences ont été menées à $25,0 \pm 0,2$ °C en prenant à chaque fois une cellule nouvellement platinée; l'écart systématique mis en évidence dans le tableau ci-après conduit à affirmer qu'un séjour de 30 minutes dans le noir de carbone suffit à modifier notablement la constante de la cellule.

CELLULE PLATINEE					
Conductivité lue à l'instant initial : $\lambda = 1,413$ millimhos					
$\Delta t =$	5minutes	30minutes	1 heure	6 heures	48 heures
Conductivité	1,432	1,448	1,470	1,497	1,697
mesurée après	1,435	1,447	1,467	1,497	1,699
le temps	1,432	1,448	1,462	1,495	1,695
Δt	1,435	1,448	1,470	1,495	1,697
moyenne	1,433	1,448	1,467	1,496	1,697
erreur	+ 1,4 %	+ 2,5 %	+ 3,9 %	+ 5,9 %	+ 20 %

Certes la durée d'une mesure ou même d'un dosage n'excède pas 30 minutes mais nous avons souvent à faire une dizaine de dosages à la suite. Il n'est pas question d'utiliser pour chaque dosage une cellule nouvellement platinée, car nettoyer, puis platiniser une cellule, demande beaucoup de soin et de temps, ainsi que nous l'avons vu. Dans ces conditions, c'est la même cellule qui sert à toute une série de dosages, avec un simple rinçage à l'eau distillée entre deux dosages consécutifs : la constante varie progressivement, sans doute par dépôt de noir de carbone sur le platinage des électrodes et la seule façon d'éviter des erreurs inadmissibles consiste à réétalonner par rapport à KCL avant chaque dosage (mais naturellement sans replatiner la cellule). De telles causes d'erreur amènent à se demander si le platinage des électrodes est justifié dans de telles conditions.

4.2.2.4. Comportement d'une cellule non platinée vis à vis des suspensions de noir de carbone :

Les mêmes essais ont été faits sur des cellules non platinées: étalonnage avec KCl M/100, rinçage à l'eau distillée, passage dans le noir de carbone pendant un temps Δt , rinçage et nouvelle mesure de l'étalon de départ. Nous avons obtenu les résultats suivants :

CELLULE NON PLATINEE					
Conductivité lue à l'instant initial: $\lambda = 1,413$ millimhos					
Δt	5 minutes	30 minutes	1 heure	6 heures	48heures
Conductivité	1,427	1,434	1,476	1,555	1,833
mesurée après	1,423	1,433	1,473	1,550	1,803
le temps	1,423	1,433	1,473	1,554	1,825
Δt	1,424	1,435	1,480	1,540	1,835
moyenne	+ 1,424	1,434	1,475	1,550	1,824
erreur	+ 0,8 %	+ 1,5 %	+ 4,5 %	+ 9,8%	+ 29,5%

Les erreurs semblent encore plus grandes qu'avec les cellules platinées précédemment étudiées. Mais il est possible, avec des cellules non platinées, de compléter le nettoyage à l'eau distillée par un nettoyage mécanique, avec une brosse

Nous avons donc recommencé cette série d'expériences en brossant avant chaque mesure les plaques de platine. Nous avons obtenu les résultats suivants :

<u>CELLULE NON PLATINEE, BROSSEE AVANT CHAQUE MESURE</u>					
<u>Conductivité lue à l'instant initial $\lambda = 1,413$ millimhos</u>					
Δt	5 minutes	30 minutes	1 heure	6 heures	48 heures
Conductivité mesurée après le temps Δt	1,428	1,434	1,434	1,428	1,434
	1,428	1,438	1,438	1,428	
	1,423	1,433	1,438	1,434	
	1,426	1,433	1,433	1,434	
moyenne	1,426	1,435	1,436	1,431	
erreur	+ 1 %	+ 1,6 %	+ 1,7 %	+ 1,3 %	+ 1,5 %

Quel que soit le temps de séjour dans la solution l'erreur reste inférieure à + 2 %. Nous retiendrons donc ce mode opératoire pour les mesures conductimétriques à effectuer sur les sols de noir de carbone.

En définitive, toutes les mesures de conductivité dans les suspensions de noir de carbone se feront à l'aide de cellules non platinées, brossées après chaque séjour dans le noir de carbone; l'erreur ne dépasse jamais 2 %.

4.2.3. APPAREILS DE MESURE

Nous disposons d'un pont de Kohlrausch fabriqué par la Société Philips et d'un conductimètre à lecture directe de la Société SOLEA; pour des raisons de commodité, toutes les mesures ont été faites à l'aide du conductimètre à lecture directe.

Cet appareil possède de nombreuses gammes de mesure se recouvrant par tiers et allant de 0,05 micromhos à 150 millimhos/cm pour la déviation totale; les fréquences utilisables sont 40, 1000 et 5000 hertz; un potentiomètre d'étalonnage permet de tenir compte de la constante de la cellule, ce qui rend la lecture véritablement directe. Le constructeur annonce une erreur maxima de l'ordre de 1 %.

Pour apprécier la fidélité et la précision de l'appareil, nous avons fait des essais sur des étalons KCl à la température constante de $25,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$, en thermostatant le récipient de mesure à l'aide d'un montage identique à celui qui a été utilisé en pH-métrie.

Fidélité

Après étalonnage sur un étalon KCl nous avons mesuré plusieurs fois la conductivité à 25°C d'une solution quelconque, la cellule ayant été à chaque fois soigneusement lavée à l'eau distillée. Le tableau suivant résume nos résultats :

	Conductivités lues(en micromhos/cm)	Moyenne des lectures	Ecart par rap- port à la moyenne
H_2O	6,25	6,29	- 0,5 %
	6,30		+ 0,2 %
	6,30		+ 0,2 %
	6,30		+ 0,2 %
HCl dilué	95	95,5	- 0,5 %
	97		+ 1,5 %
	95		- 0,5 %
	95		- 0,5 %

Cet appareil est donc fidèle à $\pm 1,5$ % près dans le plus mauvais cas, c'est à dire si la cellule n'a pas été très soigneusement rincée, puis séchée. En prenant les précautions nécessaires, rinçage et séchage des plaques de platine, les mesures sont reproductibles à 0,5 % près.

La statistique, pour être valable, devrait porter sur un nombre beaucoup plus grand de résultats; dans le dernier tableau, le nombre marqué d'un astérisque semble aberrant. Si nous le négligeons, l'erreur quadratique moyenne tombe à 2,4 %.

Les résistances solides utilisées peuvent facilement être non inductives grâce à un bobinage classique, mais il est très difficile de supprimer tout effet capacitif. La partie imaginaire de l'impédance n'est donc pas rigoureusement nulle, elle a d'autant plus d'importance relative que la fréquence est plus grande, ce qui explique sans doute que les mesures de conductances solides donnent apparemment de meilleurs résultats avec 40 Hz qu'avec 5 000 Hz. Il n'en serait plus de même avec des conductances liquides.

L'erreur en conductance peut donc être prise égale à ± 2 % en moyenne.

Pour vérifier la précision en conductivité, l'appareil est étalonné sur une solution de chlorure de potassium. Les valeurs vraies des autres étalons KCl sont alors comparées aux valeurs lues sur l'appareil. Toutes les mesures ont eu lieu à 25° C, avec une fréquence de 1 000 Hz; le tableau suivant rassemble les résultats

Solution étalon λ_{25} (en micromhos)	Solutions de contrôle λ_{25} (en micromhos)		
	Valeur vraie	Valeur lue	Ecart moyen
1 412	147	154 154 152 152	+ 4 %
	14,9	15,9 15,9 15,9 15,9	+ 7 %
147	1412	1 380 1 380 1 380 1 380	- 2,5 %
	14,9	15,3 15,3 15,3 15,3	+ 2,7 %
14,9	1412	1 360 1 350 1 360 1 360	- 4 %
	147	153 153 151 151	+ 3,5 %

En définitive, en étalonnant sur l'étalon moyen les
mesures pourront être faites à $\pm 3 \%$

La précision sera imposée par l'appareil. Cependant, le fait que la cellule plonge dans une solution de noir de carbone peut entraîner une erreur supplémentaire de l'ordre de 2 %.

Une précision supérieure à $\pm 4\%$ ne pourra pratiquement pas être demandée.

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

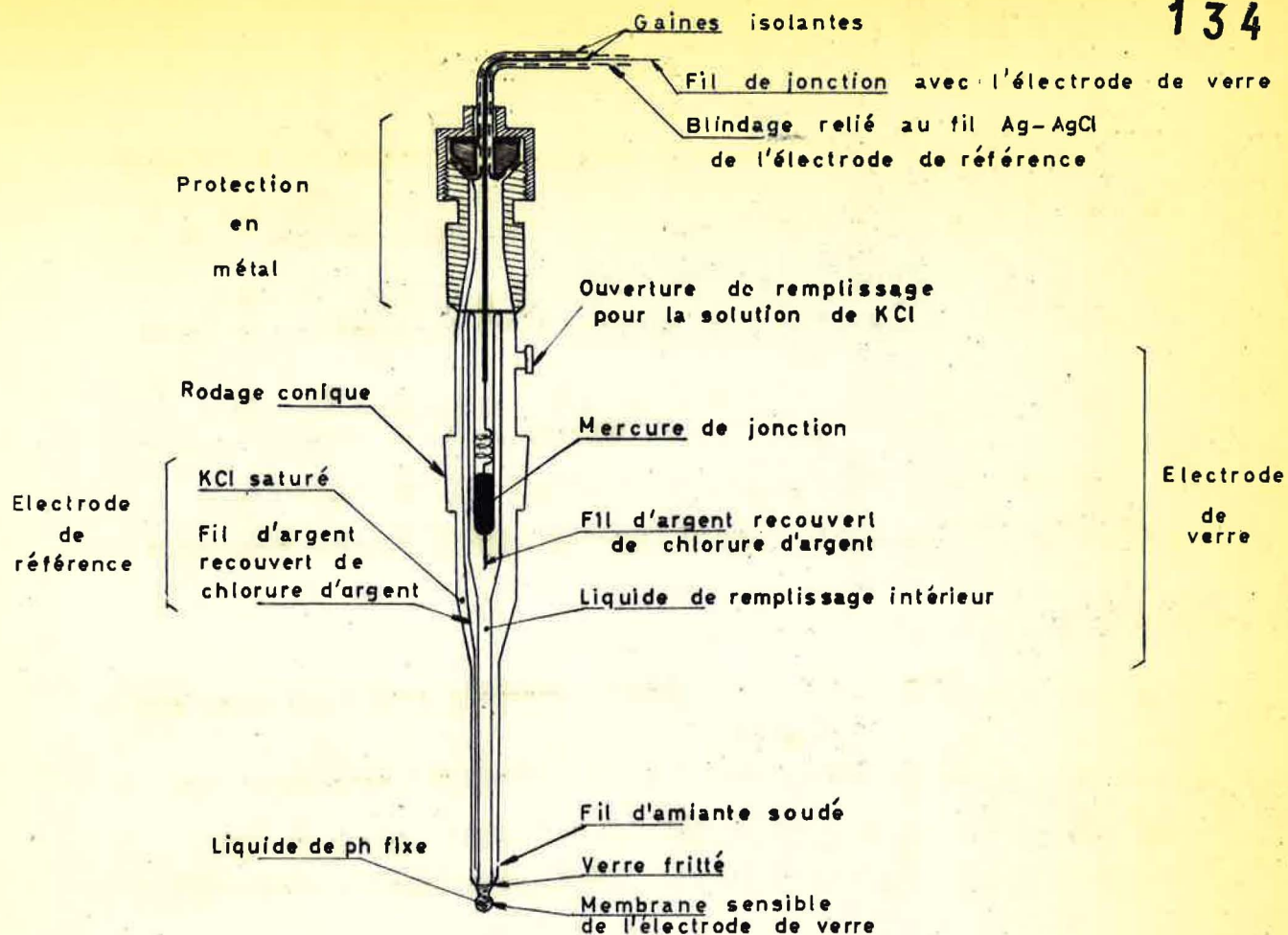
Cependant la température a une grande influence sur la conductivité, car la variation de viscosité de l'eau entraîne une variation de chaque mobilité ionique de l'ordre de 2 % par degré. Il faudrait donc thermostatier la solution à chaque mesure à $\pm 0,2^\circ\text{C}$. Or, un vase à double paroi de 5 à 10 cm³ n'est pas commode à manipuler, et, d'autre part, les quantités de sol disponibles sont toujours faibles. Dans ces conditions, il est plus simple de déterminer le coefficient de correction $\frac{1}{\lambda_{25}} \left(\frac{\partial \lambda}{\partial \theta} \right)_{25}$. Nous avons tracé expérimentalement la courbe $\lambda = f(\theta)$ pour l'intervalle utile allant de 20 à 50°C, deux séries d'expériences faites par des expérimentateurs différents, ayant donné les résultats suivants (les conductivités λ sont exprimées en micromhos/cm et les températures θ en degrés centigrades)

θ	50	49	47	46	45	44	43	42	41	40	38	37	36
λ	239	235	230	227	225	220	217	215	213	210	205	203	200
θ	35	33	32	31	30	29	28	27	26	25	24	23	
λ	197	191	186	185	184	181	177	175	173	170	167	165	

θ	50	48	47	45	43	40	37,5	34,4	30	27,5	25	23	20,7
λ	329	325	317	310	301	293	285	270	254	245	235	228	222

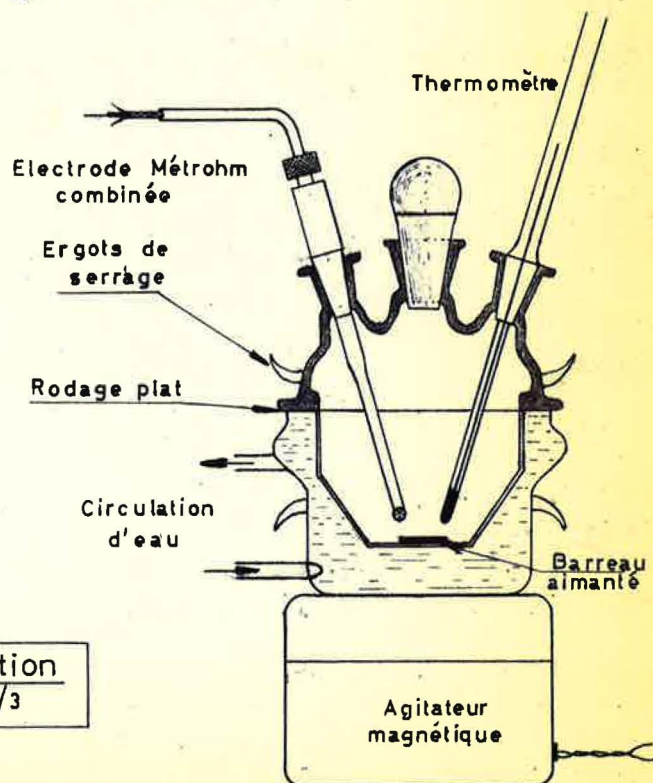
Nous obtenons dans les deux cas une variation de conductivité, au voisinage de 25° C de 1,6 % par degré.

$$\frac{1}{\lambda_{25}} \left(\frac{\partial \lambda}{\partial \theta} \right)_{25} = 0,016$$



Electrode combinée à microboule
EA 125 X Metrohm

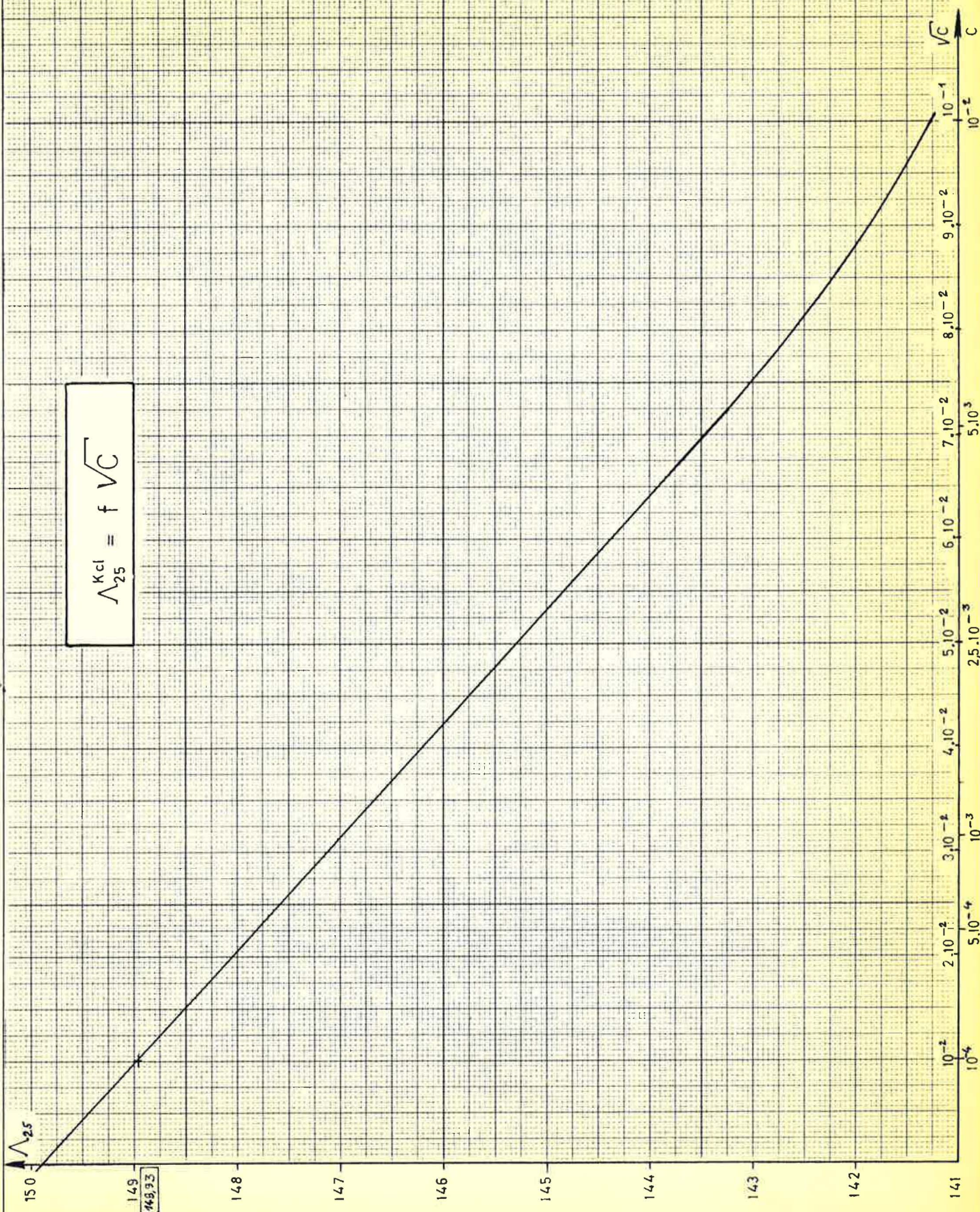
Ech: 2/3

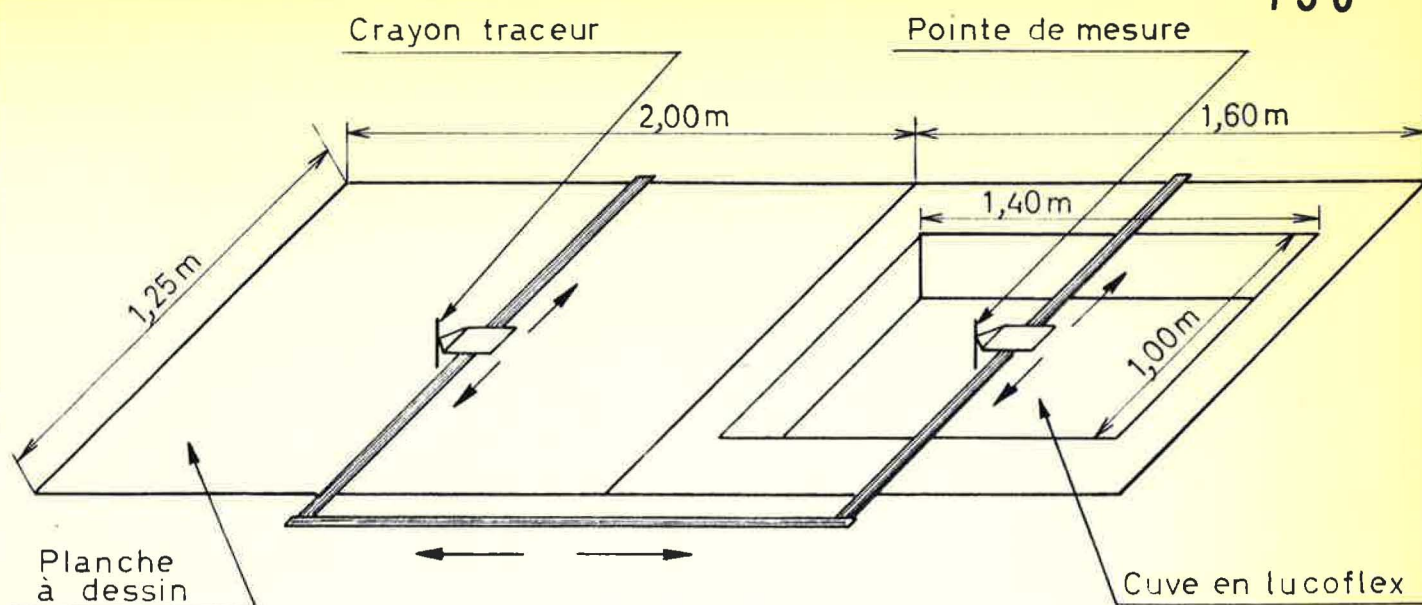


Vase à thermostatisation

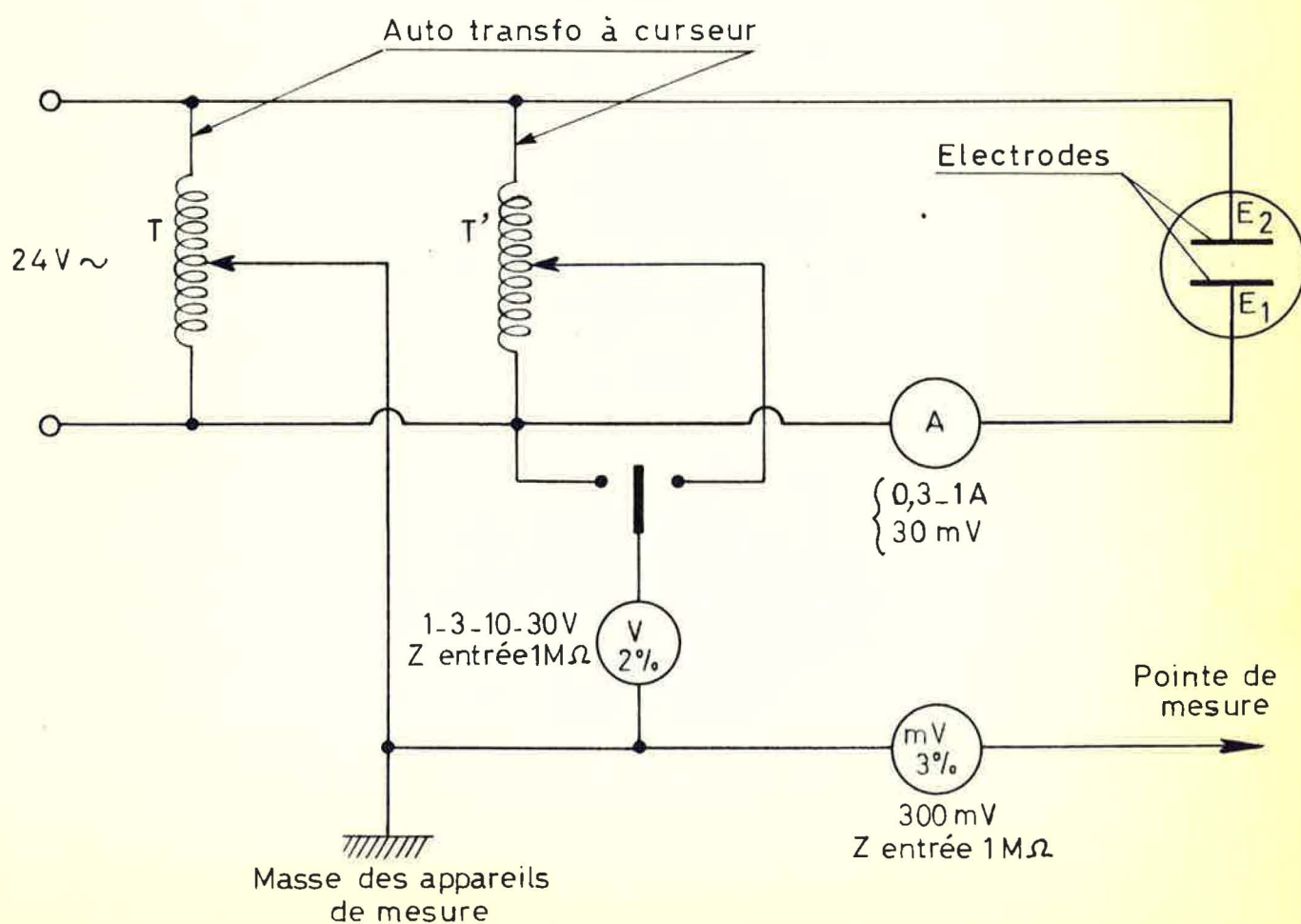
Ech: 1/3

$$\Lambda_{25}^{\text{KCl}} = f \sqrt{C}$$

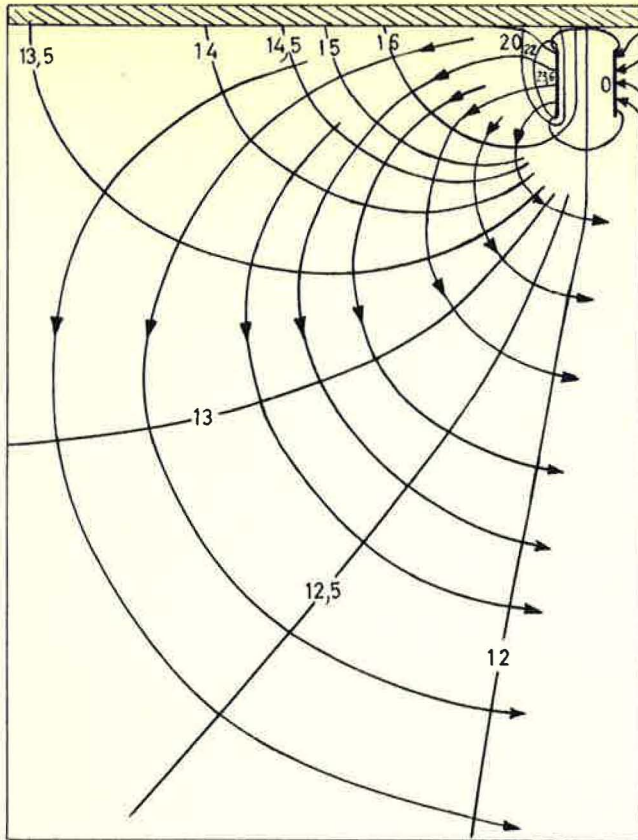




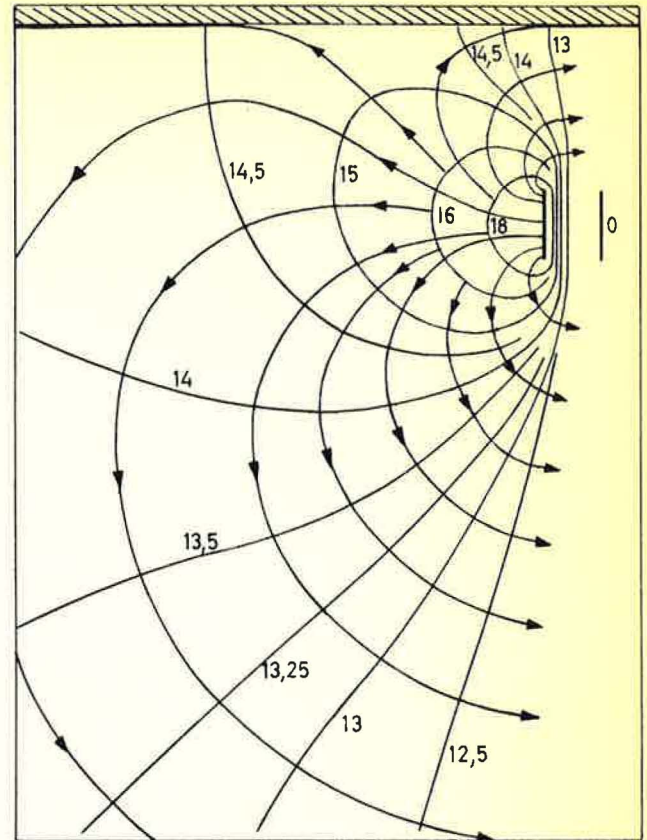
(A) CUVE RHÉOGRAPHIQUE



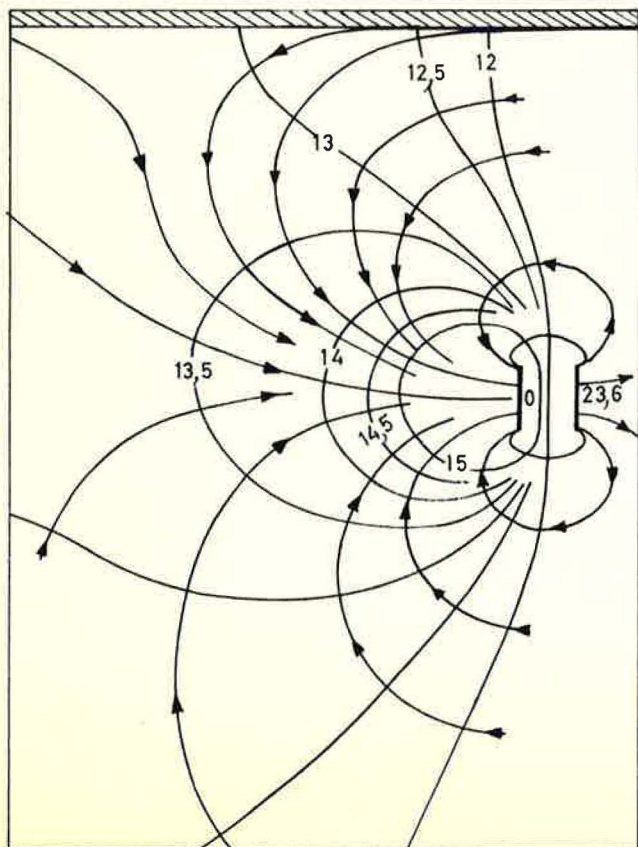
(B) SCHÉMA DE MONTAGE DES APPAREILS DE MESURE



(A)



(B)



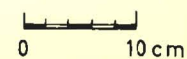
(C)

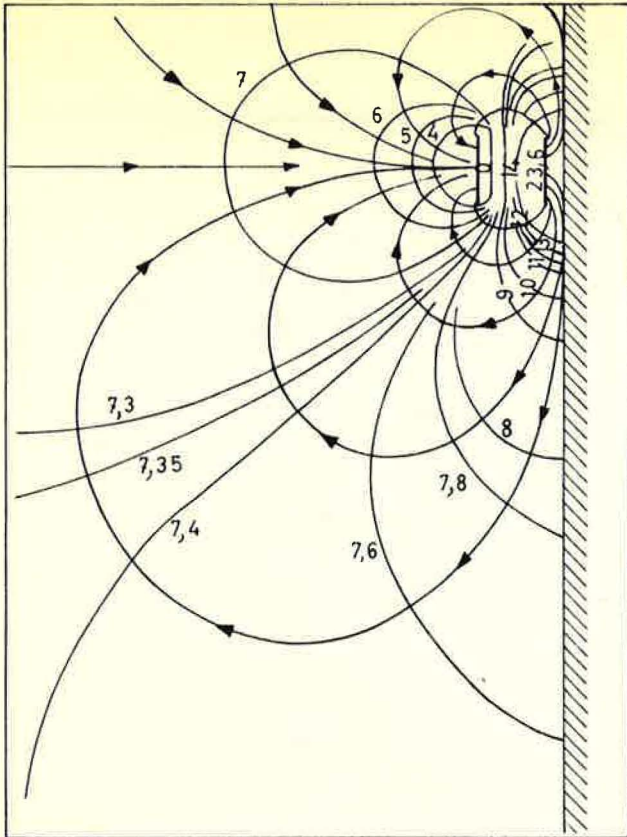
DÉTERMINATION DE LA FORME DES
COURBES ÉQUIPOTENTIELLES ET
DES LIGNES DE COURANT À L'AIDE
DE LA CUVE RHÉOGRAPHIQUE

Electrodes non vernies perpen-
diculaires à la paroi.

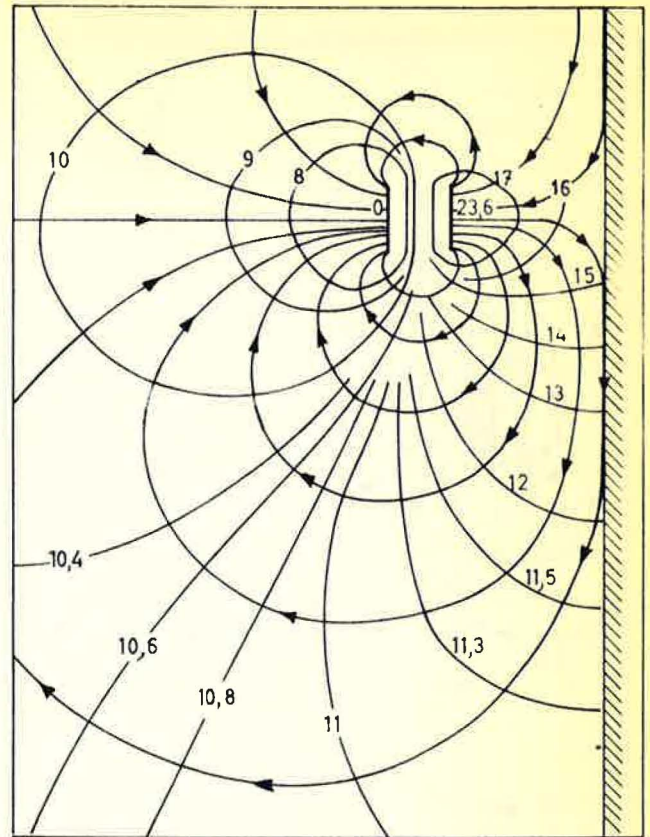
- (A) à 2 cm de la paroi
- (B) à 15 cm de la paroi
- (C) à 30 cm de la paroi

— ECHELLE —

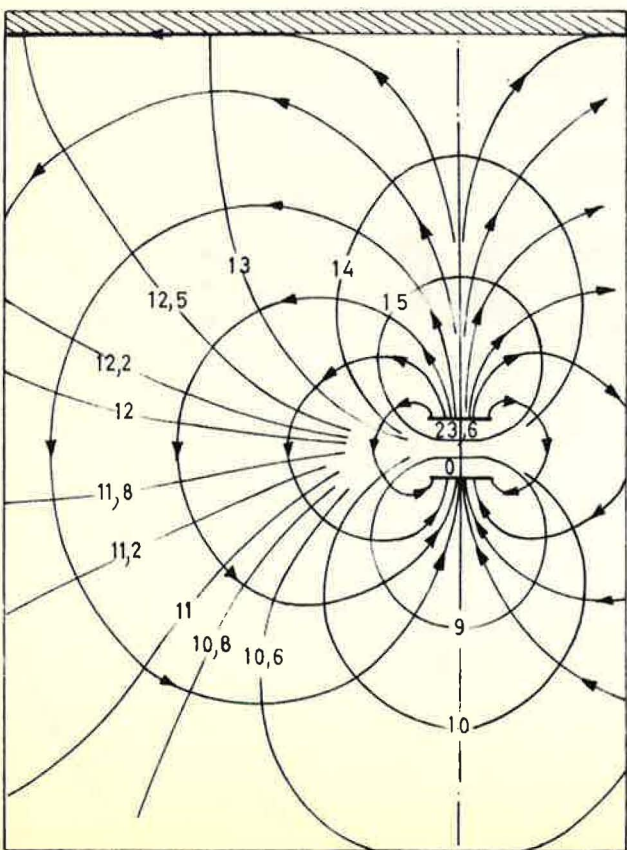




(A)



(B)



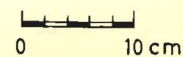
(C)

DÉTERMINATION DE LA FORME DES
COURBES EQUIPOTENTIELLES ET
DES LIGNES DE COURANT À L'AIDE
DE LA CUVE RHÉOGRAPHIQUE

Electrodes non vernies paral-
lèles à la paroi.

- (A) à 2 cm de la paroi
- (B) à 15 cm de la paroi
- (C) à 30 cm de la paroi

- ECHELLE -



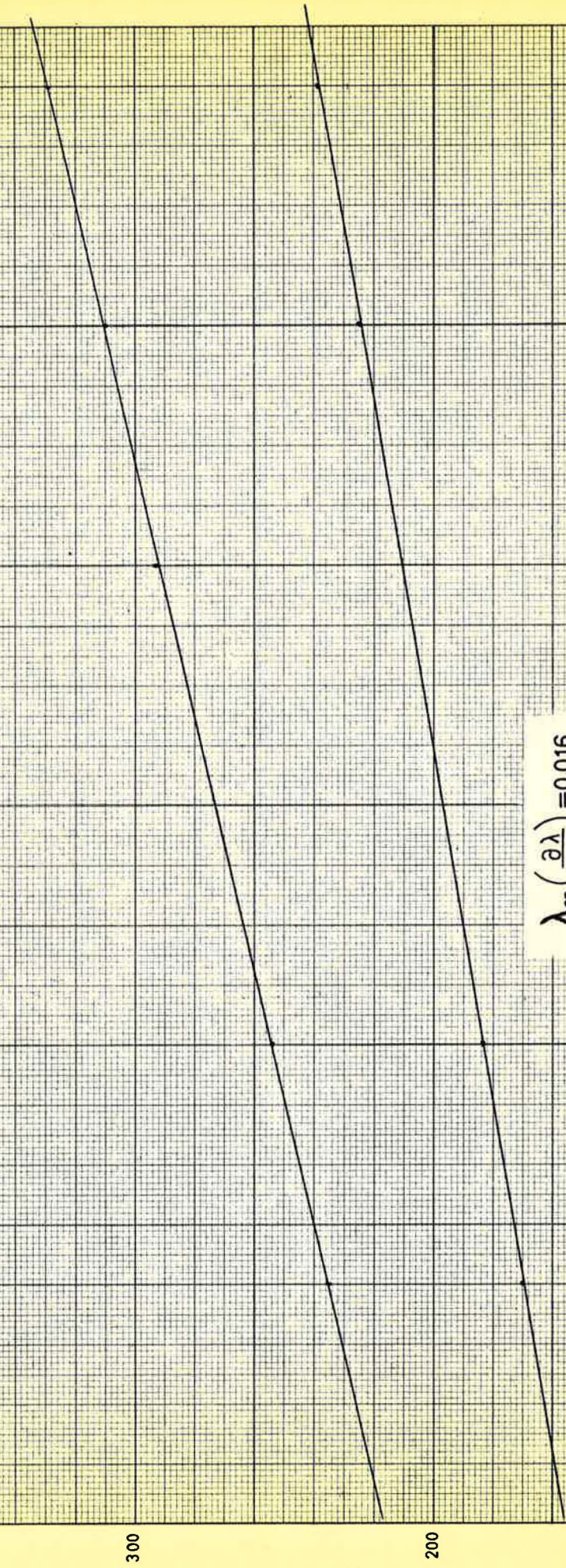
Courbes $\lambda = f(\theta)$

Sol de noir de carbone

λ
Millimhos

θ °C

$$\lambda_{25} \left(\frac{\partial \lambda}{\partial \theta} \right)_{25} = 0,016$$



4.3. ACIDITE TOTALE

L'appareillage ayant été décrit, nous allons préciser le but recherché dans les mesures potentiométriques et conductimétriques.

Déterminer le pH d'une solution revient à déterminer l'acidité libre. Or, ce que nous voulons connaître, c'est le nombre total de groupements -COOH présent à la surface de la particule. A priori on peut penser que ces groupements ionisables -COOH sont peu dissociés et confèrent au sol le caractère "acide faible". Il serait donc impossible de connaître "l'acidité totale" par la simple mesure du pH initial du sol oxydé: l'acidité totale ne peut être effectivement déterminée que par dosages potentiométriques et conductimétriques. Il convient donc de rappeler d'abord l'essentiel de ces techniques.

4.3.1. ACIDITE TOTALE - RAPPELS

4.3.1.1. Cas d'un monoacide fort AH :

a) Dosage potentiométrique

Si l'on confond les activités et les concentrations, ce qui est admissible en solution diluée, le pH de l'acide en cours de neutralisation est donné par la formule :

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log c (1 - \xi)$$

en désignant par :

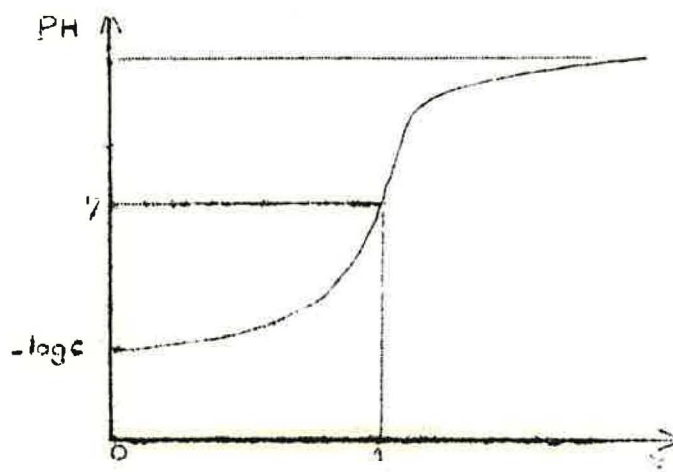
c la concentration initiale de l'acide en eq. g/l

ξ le degré d'avancement de la réaction

l'allure de la courbe est donc caractérisée par un point d'inflexion à tangente très inclinée pour $\xi = 1$:

l'acidité totale est particulièrement facile à mesurer

dans ce cas, une seule goutte du réactif basique provoquant une variation de pH considérable au voisinage de l'équivalence.

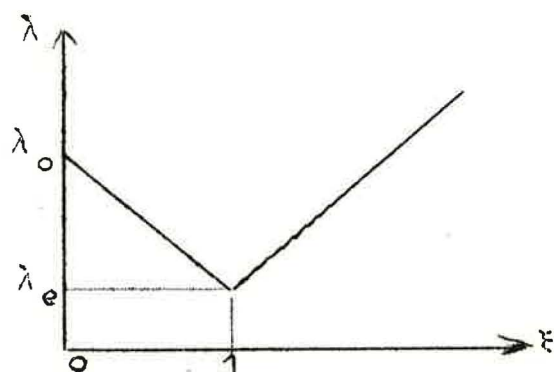


b) Dosage conductimétrique

La conductivité en $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ d'un électrolyte fort AB est donnée par la formule classique :

$$\lambda = (u_A + u_B)FC$$

en désignant par u_A et u_B les mobilités des ions A^- et B^+ en $\text{cm}^2 \text{s}^{-1} \text{volt}^{-1}$, et par c la concentration de l'électrolyte en mole/cm^3 , le produit des concentrations en ions H^+ et OH^- étant limité par la relation $[H^+].[OH^-] = 10^{-14}$. Verser une base BOH dans l'acide AH revient à remplacer progressivement les ions H^+ par les ions B^+ qui ont une mobilité moindre: la conductivité diminue, et ceci jusqu'au point d'équivalence, où tout l'acide AH a été transformé en sel AB totalement dissocié. L'adjonction supplémentaire de base entraîne à ce moment une augmentation de la conductivité, sans qu'il y ait d'ailleurs aucune réaction chimique. La courbe $\lambda(\xi)$ se caractérise essentiellement par la présence d'un point anguleux pour $\xi = 1$, ou tout au moins par un minimum à courbure très accentuée quand l'acide AH est extrêmement dilué. On notera aussi que l'on doit avoir :



$$\frac{\lambda_e}{\lambda_0} = \frac{\Lambda_{AB}}{\Lambda_{AH}} = \frac{u_A + u_B}{u_A + u_H}$$

4.3.1.2. Cas d'un monoacide faible aH :

a) Dosage potentiométrique

La molécule n'est pas complètement ionisée, l'équilibre de dissociation obéissant à la loi d'action de masse. En désignant par K la constante de dissociation

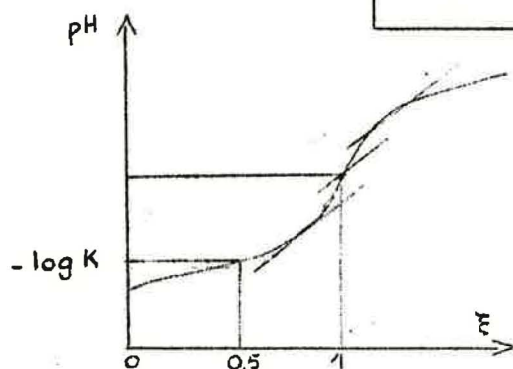
$$K = \frac{[a^-] \cdot [H^+]}{[aH]}$$

la concentration en ion H^+ est donnée par la formule

$$H^+ = K \frac{c(1-\xi) - [H^+] + [OH^-]}{c\xi + [H^+] - [OH^-]}$$

Dans de nombreux cas, la différence $[H^+] - [OH^-]$ est négligeable à la fois devant $c(1-\xi)$ et devant $c\xi$; l'équation devient alors:

$$H^+ = K \cdot \frac{1-\xi}{\xi}$$



Cette formule simplifiée n'est naturellement pas applicable au voisinage du point d'équivalence. Ce dernier correspond toujours à un pH basique, c'est un point d'inflexion à tangente fortement inclinée.

Cependant, il n'est pas toujours très net quand la solution est diluée: en ce cas, sa position est approximativement déterminée en traçant la parallèle équidistante des deux tangentes à 45°.

b) Dosage conductimétrique

Le degré de dissociation α dépend uniquement du rapport $\frac{K}{C}$; en effet la loi d'Ostwald s'écrit :

$$\frac{\alpha^2 C}{1-\alpha} = K$$

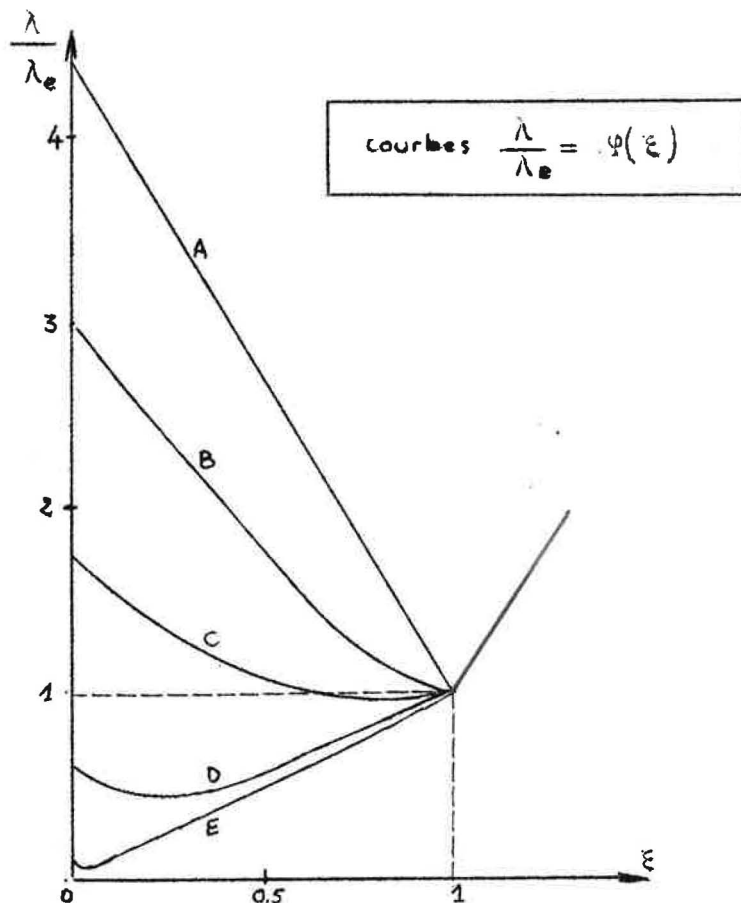
d'où

$$\alpha = \frac{-K}{2C} + \sqrt{\frac{K^2}{4C^2} + \frac{K}{C}}$$

On peut montrer qu'il en est de même de la courbe $\lambda(\xi)$: son expression analytique, et par conséquent sa forme, ne dépend que de α , donc du rapport $\frac{K}{C}$. Si l'acide est très faible, ou très concentré, α est très petit: les ions proviennent pratiquement tous du sel formé, lequel est un électrolyte fort; l'allure de la courbe donnée dans le graphique suivant (courbe E), se caractérise par le fait que λ croît avec ξ dans tout l'intervalle allant de $\xi = 0$ à $\xi = 1$. Si, au contraire, l'acide est de force moyenne, ou très dilué, α est assez grand. Dans ces conditions, les ions provenant de l'acide faible aH ne sont pas négligeables par rapport aux ions fournis par le sel: la courbe tend alors à ressembler à celle d'un acide fort (courbes B - C - D), en ce sens que λ est une fonction décroissante de ξ dans une fraction au moins de l'intervalle allant de $\xi = 0$ à $\xi = 1$. Pour certaines valeurs de K/C , la courbe $\lambda(\xi)$ passe par un minimum, mais celui-ci ne correspond à aucune particularité physique et l'on ne remarque aucun "accident" pour la même abscisse sur la courbe potentiométrique (*).

(*) J. GILBERT, thèse Paris 1956.

Mais au point $\xi = 1$, point d'équivalence où tout l'acide aH a été remplacé par le sel aB, la courbe présente une cassure nette, quelle que soit la valeur du rapport K/C , ce qui permet un dosage conductimétrique facile des monoacides faibles.



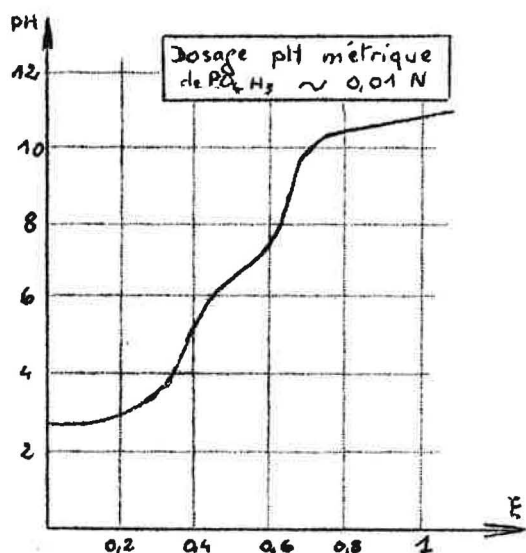
4.3.1.3. Cas d'un polyacide AH_n :

Les phénomènes se compliquent lorsqu'il s'agit d'un polyacide AH_n , et cela d'autant plus que le nombre n des fonctions acides est plus élevé.

a) Dosage potentiométrique

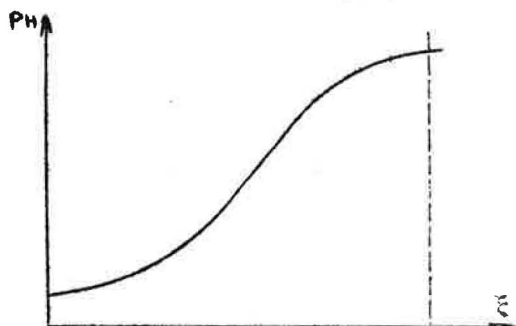
Si les n fonctions acides ont même force, ce qui est pratiquement le cas de l'acide sulfurique SO_4H_2 , la courbe a la même allure que pour un monoacide; elle ne présente qu'une seule inflexion et le dosage potentiométrique est facile. Si au contraire

les fonctions acides sont de forces inégales, elles sont neutralisées les unes après les autres et la courbe présente une série d'inflexions : il y a autant de "vagues" que de fonctions acides. Par exemple, pour l'acide orthophosphorique PO_4H_3 , la courbe de neutralisation a l'allure suivante :



On note qu'il est difficile de repérer le point d'inflexion correspondant à la troisième acidité, car celle-ci est trop faible ($K_3 = 2,2 \cdot 10^{-13}$) mais cela n'empêche pas de doser potentiométriquement PO_4H_3 en utilisant l'une des deux premières inflexions.

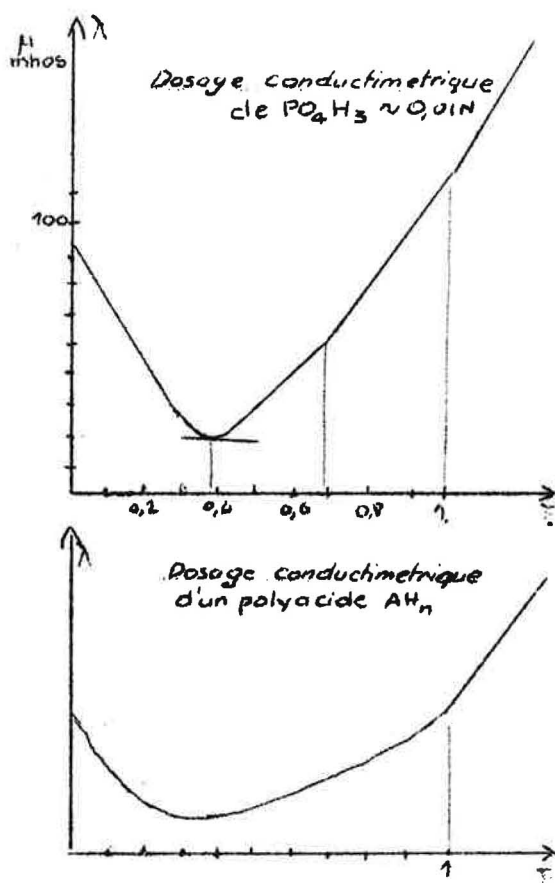
Malheureusement, les premières inflexions elles-mêmes ne sont pas toujours nettes : il faut que les pK successifs diffèrent suffisamment, en pratique de deux unités, pour que l'on puisse repérer l'une quelconque des acidités. A la limite, lorsque l'on a un plus grand nombre de fonctions acides, les constantes de dissociation ($K_1, K_2 \dots K_n$) sont beaucoup trop proches les unes des autres et la courbe de neutralisation ne présente pas de variation brusque; son allure est donnée par le schéma ci-dessous



le pH augmentant régulièrement avec ξ sans "accident" particulier au sens mathématique du mot. Dans ce cas, il n'est pas possible de déterminer l'acidité totale par dosage potentiométrique.

b) Dosages conductimétriques

Si le nombre n des fonctions acides du polyacide AH_n n'est pas trop grand, il y a autant de points anguleux que de fonctions acides sur la courbe $\lambda(\xi)$.



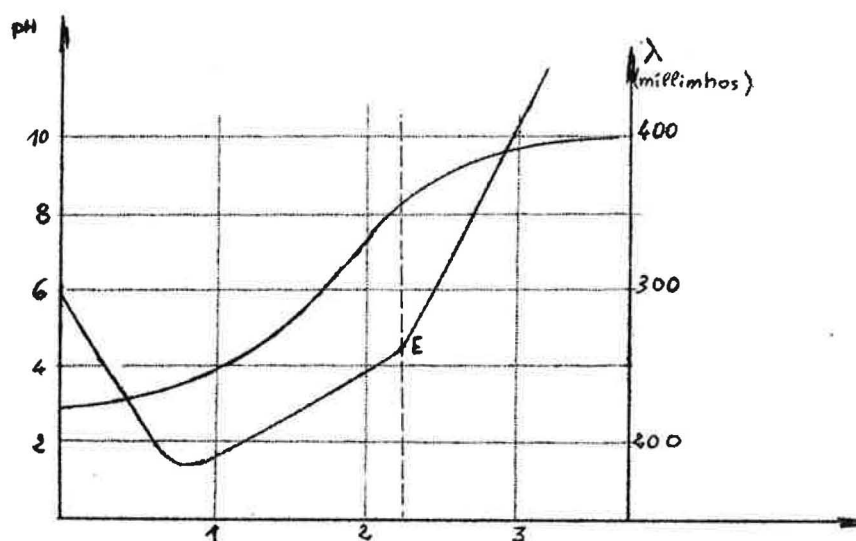
Par exemple, $n = 3$ pour l'acide ortho-phosphorique PO_4H_3 ; la courbe de dosage conductimétrique présente trois points anguleux correspondant à la fin des réactions de neutralisation de chacune des fonctions. Mais si n est assez grand, la ligne polygonale tend, à la limite, vers une ligne continue courbe.

Cependant, la fin de la $n^{\text{ème}}$ réaction de neutralisation ($\xi = 1$) est encore marquée par un point anguleux : il est donc possible, même dans ce cas, de doser l'acidité totale d'un polyacide par voie conductimétrique.

4.3.2. ACIDITE TOTALE D'UN SOL DE NOIR DE CARBONE

4.3.2.1. Notions d'acidité totale

Chaque particule de noir est probablement recouverte d'un grand nombre de groupements acides -COOH . Le sol de noir devrait donc présenter le caractère d'un polyacide ayant n fonctions acides. C'est bien ce que nous vérifions expérimentalement, les courbes de dosages potentiométrique et conductimétrique ayant toujours l'allure suivante :



Par conséquent, la détermination de l'acidité totale des sols de noir ne peut pas se faire par la méthode pHmétrique. Par contre les courbes donnant la conductivité en fonction du nombre de centimètres cubes de base ajoutés sont bien déterminés et présentent un point anguleux (E).

Nous admettons que le sol est neutralisé quand le point (E) est atteint et c'est ainsi que nous définirons l'Acidité Totale des sols de noir de carbone.

4.3.2.2. Validité de la notion d'acidité totale

Il est nécessaire de vérifier que l'acidité totale ainsi définie pour un sol est constante quel que soit le mode opératoire adopté. Pour cela des dosages successifs ont été effectués sur le même sol:

- avec des bases différentes
- avec une base à des concentrations différentes
- en diluant le sol lui-même

a) Influence éventuelle de la nature de la base

Un même sol ($E_0 S_{35} OH$) a été dosé successivement avec de la soude, de la potasse et de la triethanolamine. Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

Sol $E_0 S_{35} OH$: 6,8 g/l de noir de carbone (Prise de 5 cm ³)			
Base utilisée	Concentration de la base	Nombre de cm ³ de base ajouté à la neutralisation	Acidité totale du sol de noir de carbone
NaOH	10^{-2} N	2,48	$0,49 \cdot 10^{-2}$ N
KOH	$0,95 \cdot 10^{-2}$ N	2,55	$0,50 \cdot 10^{-2}$ N
$N(C_2H_4OH)_3$	$0,95 \cdot 10^{-2}$ N	2,22	$0,42 \cdot 10^{-2}$ N
Acidité totale moyenne du sol = $0,47 \cdot 10^{-2}$ N			

L'acidité totale du sol de noir de carbone ne dépend pas de la nature de la base utilisée pour le dosage conductimétrique.

b) Influence éventuelle de la concentration de la base

Un sol a été dosé avec de la soude et de la potasse à des concentrations différentes. Les tableaux suivants rassemblent les résultats.

Sol E ₀ S ₄₀ OH (4,4 g/l de NC) dosé par NaOH (Prise de 5 cm ³)			
Concentration de la base	Nombre de cm ³ de soude ajouté à la neutralisation	Acidité totale	Ecart par rapport à la moyenne
5.10 ⁻² N	0,49	0,49.10 ⁻² N	+ 2 %
10 ⁻² N	2,35	0,47.10 ⁻² N	- 2 %
Acidité totale moyenne du sol = 0,48.10 ⁻² N ± 2 %			

Sol E ₀ S ₄₀ OH (4,4 g/l de NC				dosé par KOH		(Prise de 5 cm ³)	
Concentration de la base		Nombre de cm ³ de potasse ajouté à la neutralisation		Acidité totale		Ecart par rap- port à la moyen- ne	
3,8.10 ⁻² N		0,66		0,50.10 ⁻² N		0 %	
0,953.10 ⁻² N		2,65		0,50.10 ⁻² N			
Acidité totale moyenne du sol = 0,50.10 ⁻² N							

Sol E ₀ S ₃₍₅₋₇₎ OH dosé par NaOH				
Concentration de la soude	Prise d'essais	Nombre de cm ³ de soude ajouté à la neutralisation	Acidité totale	Ecart par rapport à la moyenne
10 ⁻¹	500	2,77	0,55.10 ⁻² N	+ 8 %
5.10 ⁻²	25	3,00	0,60.10 ⁻² N	
1,7.10 ⁻²	10	3,06	0,52.10 ⁻²	- 6 %
10 ⁻²	50	2,76	0,55.10 ⁻²	
Acidité totale moyenne du sel = 0,55 ₅ .10 ⁻² N				

L'acidité totale du sol de noir de carbone ne dépend donc pas de la concentration de la base utilisée pour le dosage conductimétrique.

c) Influence éventuelle d'une variation de la concentration du sol

Deux sols de noir de carbone préparés séparément ont des acidités totales différentes, même si la concentration en noir est la même, l'ozonisation d'une suspension n'étant pas une opération strictement reproductible. Mais il était intéressant d'étudier l'influence de la dilution d'un même sol sur sa conductibilité. Divers échantillons de concentrations échelonnées de 4,4 g/l de noir à 0,44 g/l obtenus par dilution à partir du même sol $E_0 S_{40} OH$ sont dosés conductimétriquement par de la soude $5.10^{-2} N$, puis par de la potasse $4,74.10^{-2} N$.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant. Une prise initiale de 5 cm^3 du sol à 4,4 g/l de noir ayant été diluée avant dosage dans un rapport connu pour chaque expérience.

$E_0 S_{40} OH$ Dosage par de la soude $5.10^{-2} N$ (Prises de 5 cm^3)				
Concentration du sol dilué (g/l de noir)	cm^3 de soude à l'équivalence pour le sol dilué	Acidité totale du sol dilué	Acidité totale du sol de départ	Ecart avec la moyenne
4,4	0,48	$0,48.10^{-2} N$	$0,48.10^{-2} N$	- 1 %
2,2	0,45	$0,225.10^{-2} N$	$0,45.10^{-2} N$	- 6 %
0,88	0,52	$0,104.10^{-2} N$	$0,52.10^{-2} N$	+ 6 %
0,44	0,49	$0,049.10^{-2} N$	$0,49.10^{-2} N$	+ 1 %
Acidité totale moyenne du sol de départ = $0,48_5.10^{-2} N$				

E ₀ S ₄₀ OH Dosage par KOH 3,8.10 ⁻² N (Prise de 5 cm ³)				
Concentration du sol dilué (g/l de noir)	cm ³ de KOH à l'équivalence pour le sol dilué	Acidité totale du sol dilué	Acidité totale du sol de départ	Ecart avec la moyenne
4,4	0,66	0,5.10 ⁻² N	0,5.10 ⁻² N	0
2,2	0,72	0,27.10 ⁻² N	0,54.10 ⁻² N	+ 8 %
0,88	0,62	0,094.10 ⁻² N	0,47.10 ⁻² N	- 6 %
0,44	0,65	0,049.10 ⁻²	0,49.10 ⁻² N	- 2 %
Acidité totale moyenne du sol de départ = 0,50.10 ⁻² N				

L'acidité totale mesurée conductimétriquement est donc proportionnelle à la concentration du sol à plus ou moins 6 % près.

EN CONCLUSION :

L'acidité totale d'un sol est indépendante de la nature de la base et de sa normalité. Elle est de plus proportionnelle à la concentration du sol pour des échantillons obtenus par dilution à partir de la même solution initiale.

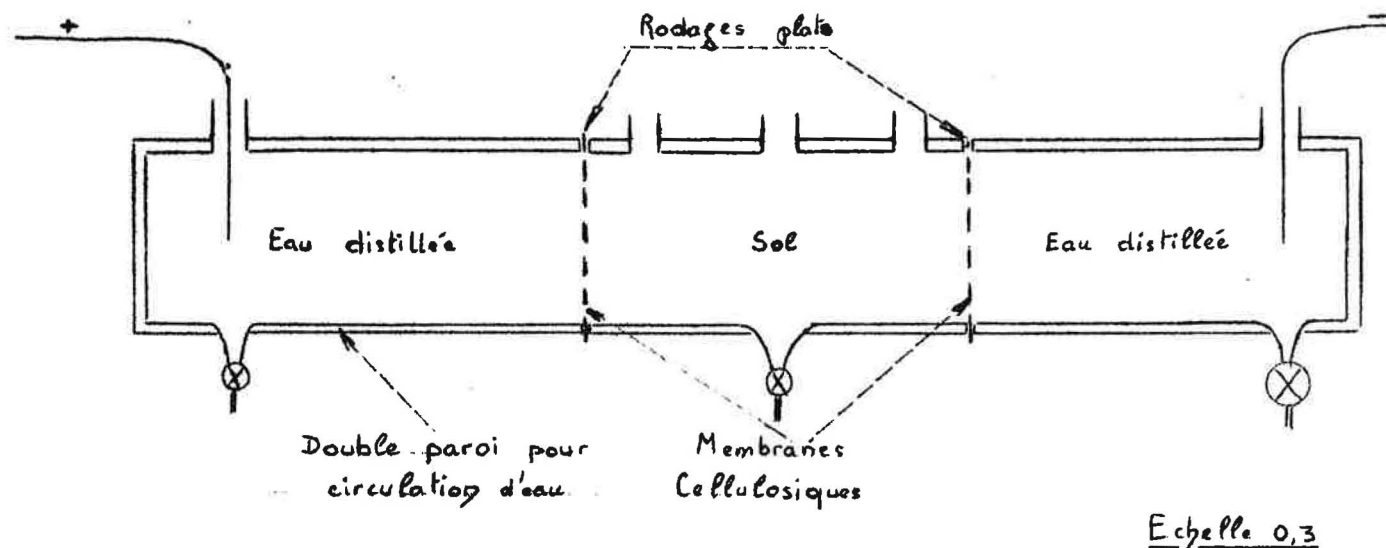
4.3.3. L'ACIDITE TOTALE EST-ELLE LIEE AUX MICELLES ?

Il fallait s'assurer que l'acidité dosée était due en totalité ou en partie aux micelles porteuses de groupements COOH.

Nous avons cherché à purifier le sol en éliminant toute trace d'acide présente dans le liquide intermicellaire.

4.3.3.1. Electrodialyse

Une tentative de purification a été faite en utilisant un électrodialyseur en verre pyrex dont le schéma est donné ci-dessous :



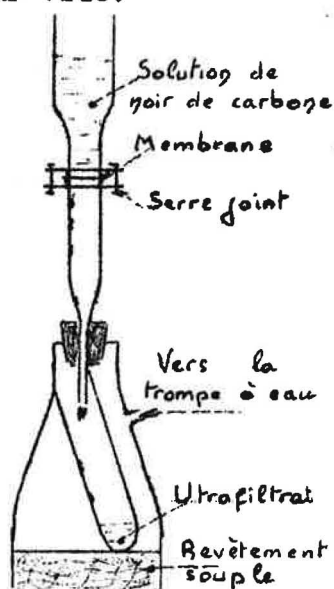
Le compartiment médian, contenant le sol à purifier, est soumis, par l'intermédiaire de deux électrodes de platine à un champ électrique continu important. Le générateur permet d'appliquer entre les deux bornes, distantes de 45 cm une tension variant de 0 à 12.000 volts, tout en délivrant jusqu'à 60 milliampères. Sous l'influence de ce champ les anions présents dans le liquide intermicellaire traversent la membrane et se dirigent vers l'électrode positive, alors que les cations se dirigent vers l'électrode négative ; l'eau distillée des compartiments extrêmes devient rapidement conductrice ; l'intensité augmente dans de fortes proportions c'est ce qui explique la circulation d'eau froide autour de l'appareil afin d'éviter des échauffements trop importants ; l'eau distillée est changée périodiquement.

Nous avons cependant renoncé à ce mode opératoire à cause du phénomène "d'électrodécantation". En effet, les granules chargés négativement se dirigent rapidement sur la paroi "positive" où la concentration en noir de carbone devient très grande ; la rétrogradation de la dissociation entraîne une diminution de la répulsion électrostatique des granules qui précipitent alors par simple phénomène de gravité. Une agita-

tion sommaire met fin à cette décantation en l'absence de champ électrique. Nous avons préféré un autre mode opératoire, à savoir : l'ultrafiltration.

4.3.3.2. Ultrafiltration

La filtration du sol est faite sur membranes à pores très fins et sur vide.



Cette méthode nous permet :

- a) de recueillir l'ultrafiltrat à des fins d'analyse.
- b) de laver sur filtre les particules puisque ces dernières se remettent facilement en solution.

Cependant il fallait éliminer l'influence éventuelle des impuretés de la membrane ; pour cela nous avons ultrafiltré sur la même membrane des quantités successives d'eau "permutée", et nous en avons suivi : pH et conductivité ; les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous

Lavages N°	H ₂ O	30 cm ³ ultrafiltrat	30 cm ³ (1)	30 cm ³ (2)	30 cm ³ (3)	30 cm ³ (4)
pH	6,65 7,20	6,45	7,6	7,3	7,45	6,85
λ μ mhos	2 2,6	5,9	4,3	2	1,9	2,6

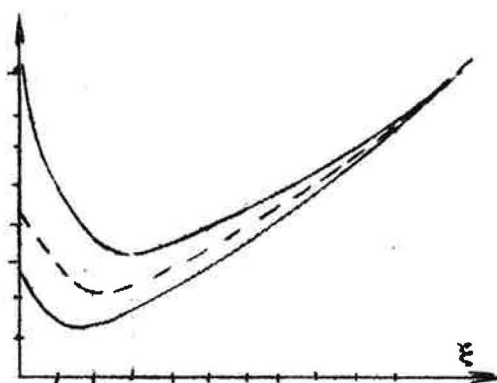
Les variations ne sont pas régulières ; l'imprécision des mesures pour des valeurs de cet ordre de grandeur peut expliquer ces fluctuations et on peut admettre que :

l'influence perturbatrice de la membrane ultrafiltrante est négligeable.

4.3.3.3. Examen de l'ultrafiltrat

De nombreux ultrafiltrats ont été dosés conductimétriquement et potentiométriquement ; la présence d'un acide fort a pu être décelé dans tous; en effet la courbe conductimétrique présente un minimum très marqué et la courbe pHmétrique, un point d'inflexion vers le pH 7, à tangente très inclinée.

Cependant le minimum de la courbe conductimétrique systématique-ment ne correspond pas au point d'inflexion de la courbe pHmétrique, il apparaît toujours plus tôt dans l'échelle des abscisses ; la neutralisation a été effectuée avec de la soude puis avec de la triéthanol-amine afin que les droites "du sel" soient différentes, et vérifier ainsi qu'aucune cassure n'apparaît au delà du minimum. Mais l'ultrafiltration d'un sol conduit toujours à un ultrafiltrat légèrement teinté, même si nous le repassons plusieurs fois sur la membrane. Il semblerait que des particules passent à travers le filtre et, à un acide fort, pourrait s'ajouter un "polyacide". La courbe conductimétrique serait alors la résultante des deux tracés "acide fort" et "polyacide faible" en petite quantité ce qui aurait pour effet de décaler l'abscisse du minimum. Par contre la



courbe pHmétrique n'enregistrerait que l'acidité totale due en majeure partie à la présence de l'acide fort. Par conséquent, en ce qui concerne l'ultrafiltrat, nous tracerons surtout la courbe potentiométrique. Le point d'inflexion a cependant une abscisse inférieure à celle du minimum de l'enregistrement conductimétrique du sol initial. Là

encore ce minimum est la résultante des courbes "acide fort" et "polyacides", ce qui est vérifié par le fait que sa position varie en fonction de la dilution. Mais de plus une seule ultrafiltration n'a pu éliminer toutes les traces d'acides provenant du liquide intermicellaire ; nous avons donc lavé les particules, chaque fois avec une quantité d'eau distillée égale au volume du sol initial ultrafiltré. Le pH des eaux de lavages d'une série d'ultrafiltrations a été mesuré à titre indicatif ; les résultats sont rassemblés dans le tableau de la page suivante.

	Sol initial $E_0 S_{35} OH$	Ultrafiltrat	1er lavage	2ème lavage	3ème lavage	4ème lavage
pH	3,25	3,35	6,50	7,25	7,65	7,65

A partir du troisième lavage, le sol est purifié. Cependant 4 lavages successifs au minimum ont été effectués sur chaque sol.

4.3.3.4. Examen des particules remises en solution

Après quatre lavages, les particules restées sur la membrane ultrafiltrante sont remises en solution. La solution ainsi obtenue est titrée par les deux méthodes. Les courbes sont données page 168. La courbe conductimétrique a une certaine ressemblance avec celle du sol initial. Cependant, le minimum est beaucoup moins marqué, ce qui est logique puisque l'on a éliminé l'acide fort du liquide inter micellaire, et le rapport x de l'abscisse de la cassure x_M par l'abscisse du minimum x_m est passé de l'ordre de 3 pour le sol initial à environ 5 pour les particules. La courbe pH-métrique n'a pas la régularité de celle de la solution de départ. Elle semble présenter une inflexion qui correspondrait au minimum de la courbe conductimétrique, ce qui justifierait le fait que, en diluant le sol purifié, le rapport x reste constant. On aurait donc en définitive un polyacide qui présenterait une discontinuité dans l'échelonnement des constantes K_n de dissociation.

4.3.3.5. Conclusion

Le tableau suivant rassemble les acidités totales du sol initial, de l'ultrafiltrat et du sol purifié.

	Référence	Sol initial (S.I)	Ultrafiltrat	Eaux de lavage				Sol purifié (S.P)
				1	2	3	4	
Acidité totale	E ₀ S ₃₅ OH	0,0074	0,00018	très faible	0	0	0	0,0084
	6,8 g/l S.I.							
	2,5 g/l S.P.							
Raménée à 1 g/l de noir de C.	E ₀ S ₄₀ OH	0,0011	0,00025	très faible	0	0	0	0,0012
	4,4 g S.I.							
	2,04 g S.P.							

En définitive, en dosant l'acidité totale des sols de noir de carbone non purifiés comme nous l'avons définie au § 4.3.2, nous évaluons bien les charges portées par les micelles elles-mêmes; l'acidité due au liquide intermicellaire étant nettement plus faible que celle qui est due aux micelles.

Quant aux particules remises en solution après filtration, une forte proportion ne peut être récupérée et reste sur la membrane. Celles qui sont le plus chargées sont les plus hydrophiles et ce sont probablement celles qui constituent le sol purifié, c'est ce qui peut expliquer que l'acidité totale du sol purifié est plus grande que celle du sol initial, quand on la rapporte à un gramme de noir.

4.4. RESULTATS

L'oxydation du noir de carbone a sans doute entraîné la formation de fonctions quinone ou phénol à la périphérie des grains. Mais il y a surtout eu apparition d'une acidité notable, liée à la fois à la création de groupements superficiels COOH et à la formation d'une certaine quantité d'acides aromatiques à noyaux condensés, présents dans le liquide intermicellaire. Ces derniers proviennent sans doute d'une "érosion" des grains de noir par l'ozone: certains groupes de cycles

aromatiques peuvent être séparés du reste du grain par coupure oxydante de quelques liaisons, quand la morphologie locale de la surface s'y prête. Ces produits de dégradations de poids moléculaire moyen et à réaction fortement acide se révèlent difficiles à éliminer par lavage, par suite sans doute d'une grande tendance à l'adsorption sur le noir. Mais il n'en reste pas moins qu'une forte proportion de l'acidité totale est liée aux micelles ainsi que nous le montre le dosage des "particules remises en solution".

Le tableau suivant rassemble les résultats concernant les acidités des "Haut" et des "Fond".

		Concentration en g par litre	Acidité totale du sol	Acidité totale ramenée à 1 g de noir
$E_0 S_{35}^0$	"H"	6,8	$4,9 \cdot 10^{-3} N$	$7,2 \cdot 10^{-4} N$
	"F"	1,84	$0,66 \cdot 10^{-3} N$	$3,75 \cdot 10^{-4} N$
$E_0 S_{37}^0$	"H"	7,6	$7 \cdot 10^{-3} N$	$9,2 \cdot 10^{-4} N$
	"F"	0,98	$0,25 \cdot 10^{-3} N$	$2,6 \cdot 10^{-4} N$
$E_0 S_{39}^0$	"H"	2,1	$3,7 \cdot 10^{-3} N$	$17 \cdot 10^{-4} N$
	"F"	2,9	$0,12 \cdot 10^{-3} N$	$0,41 \cdot 10^{-4} N$
$E_0 S_{40}^0$	"H"	4,40	$4,9 \cdot 10^{-3} N$	$11 \cdot 10^{-4} N$
	"F"	1,10	$0,11 \cdot 10^{-3} N$	$1 \cdot 10^{-4} N$

L'acidité totale par gramme de noir de carbone est toujours nettement plus importante pour la partie supérieure "H" que pour la partie inférieure "F", ce qui est logique car les particules les plus chargées ont en même temps un caractère hydrophile plus marqué.

Remarque : Un calcul très approché donne une idée du nombre de groupements COOH qui sont restés sur les feuillets pseudographitiques.

Admettons que l'acidité totale soit d'environ 10^{-3} N/g pour la partie "Haut" et 10 fois moins pour la partie "Fond". Un gramme de noir contient environ $1,3 \cdot 10^{17}$ particules, si l'on adopte $\delta = 1,8$ pour la densité du noir, et $\frac{4}{3} \pi (10^{-6})^3$ pour le volume d'un grain moyen ($r = 110$ angströms $\approx 10^{-6}$ cm) l'ordre de grandeur du nombre de charges négatives portées par un grain est alors de

$$P = \frac{10^{-3} \times 6 \cdot 10^{23}}{1,3 \cdot 10^{17}} = 4\,500 \text{ groupements}$$

(et 10 fois moins pour la partie inférieure "F").

"H"	4 500 groupements COOH/grain
"F"	450 groupements COOH/grain

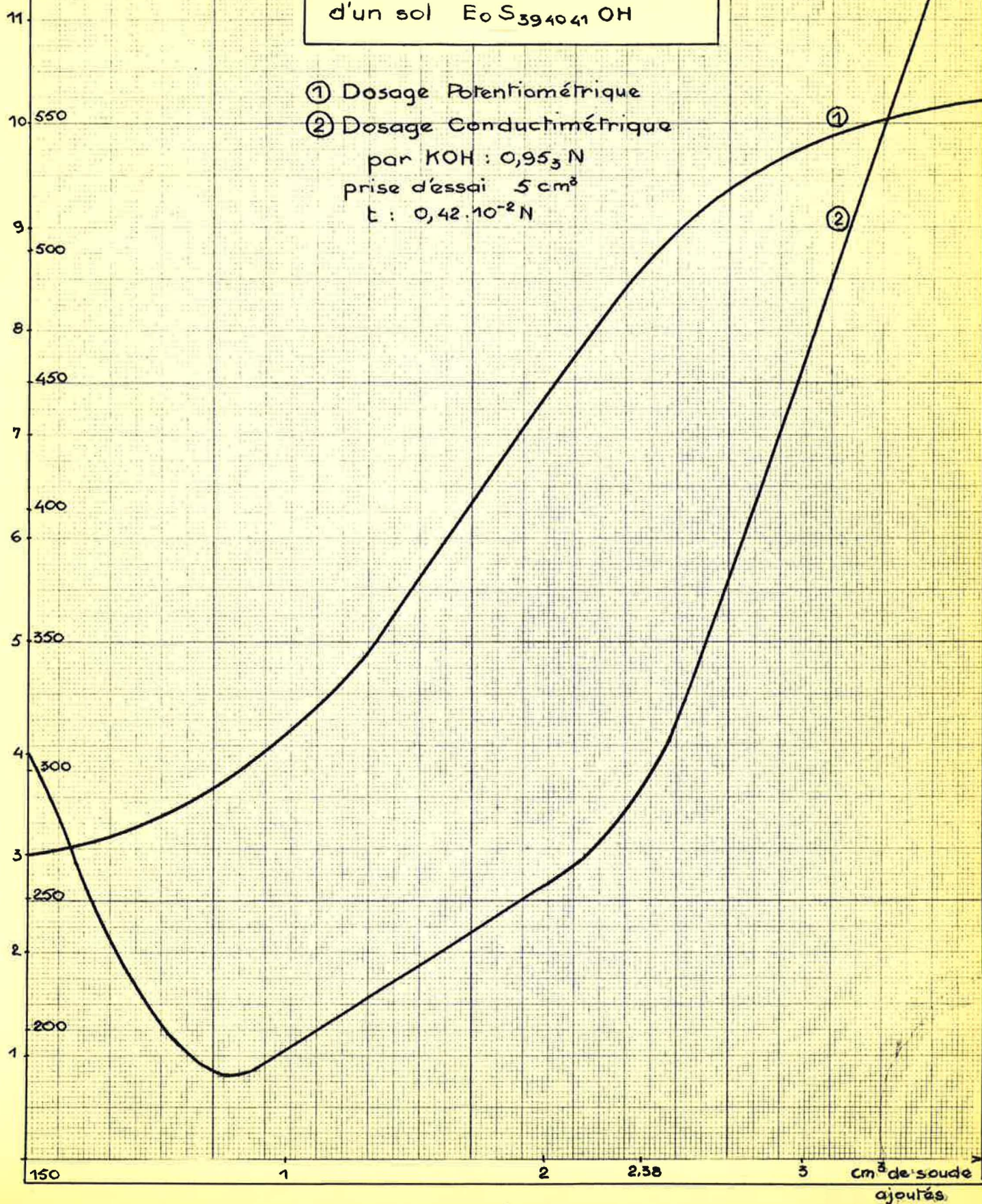
La modification apportée par l'ozone à la structure superficielle des grains est donc loin d'être négligeable.

pH λ en μmhos

163

Dosages de l'acidité totale
d'un sol $\text{EoS}_{394041}\text{OH}$

- ① Dosage Potentiométrique
 - ② Dosage Conductimétrique
- par $\text{KOH} : 0,953 \text{ N}$
prise d'essai 5 cm^3
 $t : 0,42 \cdot 10^{-2} \text{ N}$

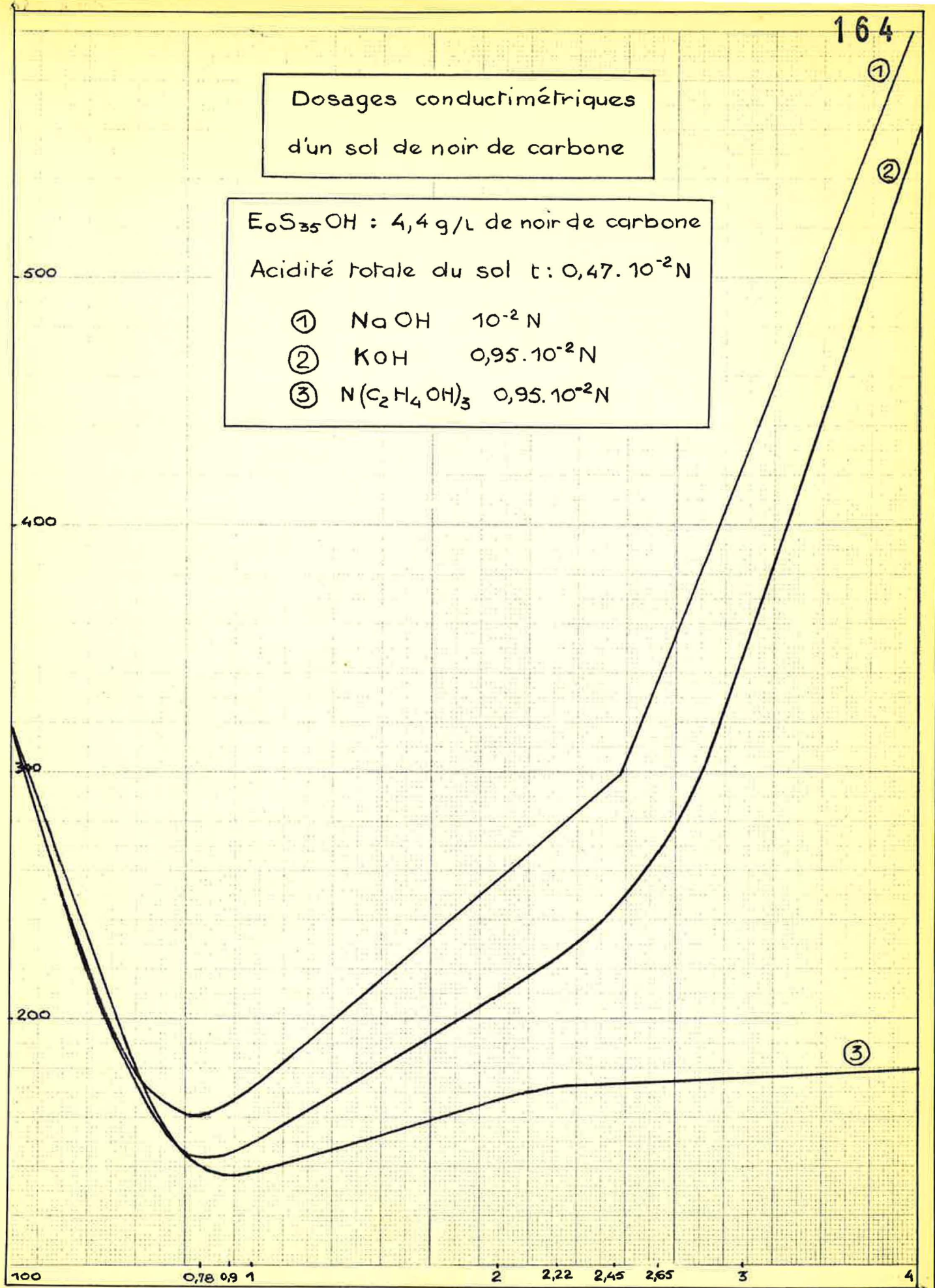


Dosages conductimétriques
d'un sol de noir de carbone

$E_{0S_{35}OH}$: 4,4 g/L de noir de carbone

Acidité totale du sol t : $0,47 \cdot 10^{-2} N$

- ① NaOH $10^{-2} N$
- ② KOH $0,95 \cdot 10^{-2} N$
- ③ $N(C_2H_4OH)_3$ $0,95 \cdot 10^{-2} N$



Ph λ en μ mhos

165

Ultrafiltrat

$E_0 S_{40} OH$ prise d'essai 5 cc
dosé par $NaOH: 10^{-2} N$

- ① Courbe conductimétrique
- ② Courbe potentiométrique

500

9

8

400

7

6

5 300

4

3

200

2

1

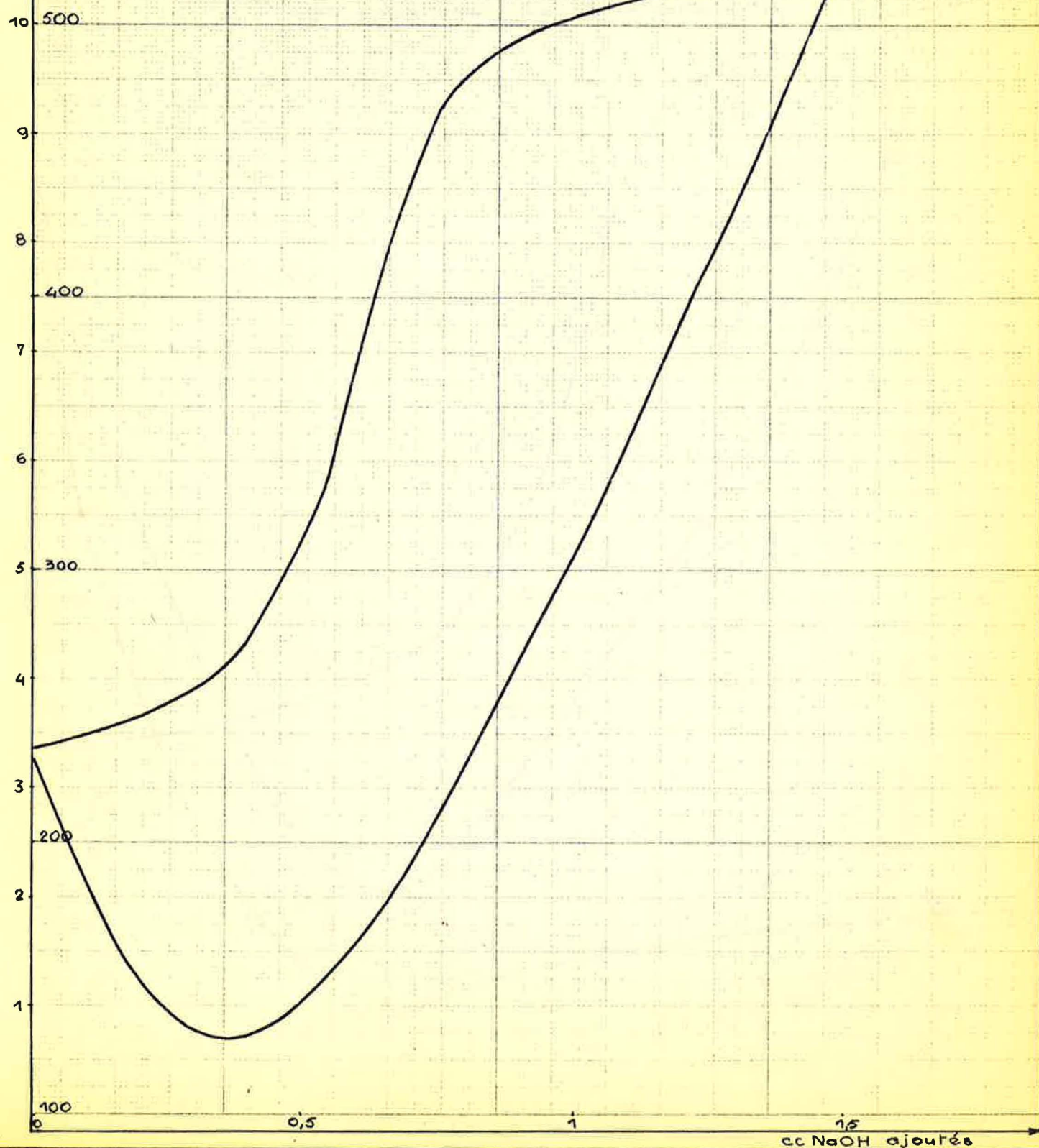
100

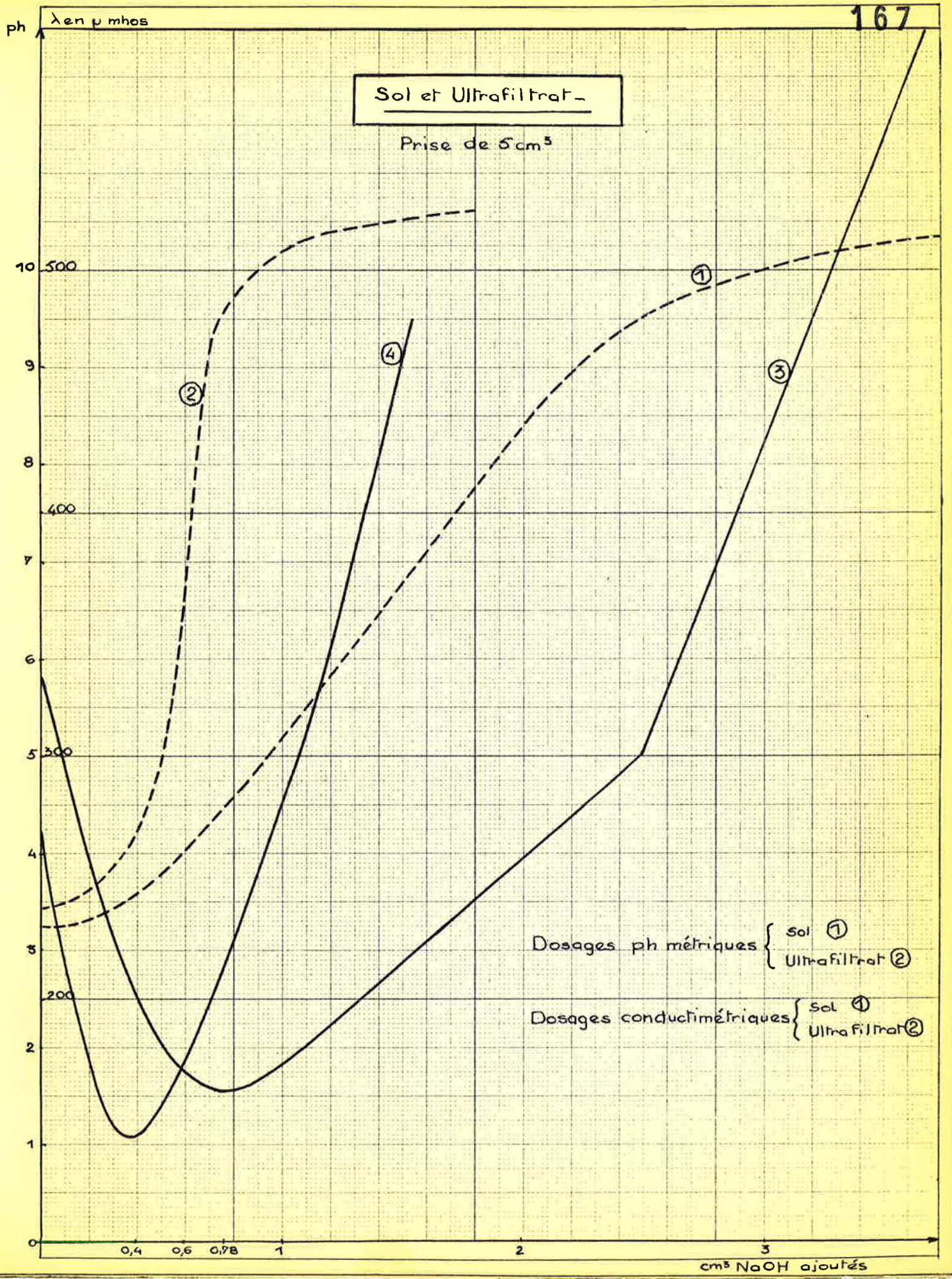
0,5

1

1,5

cc $NaOH$ ajoutées



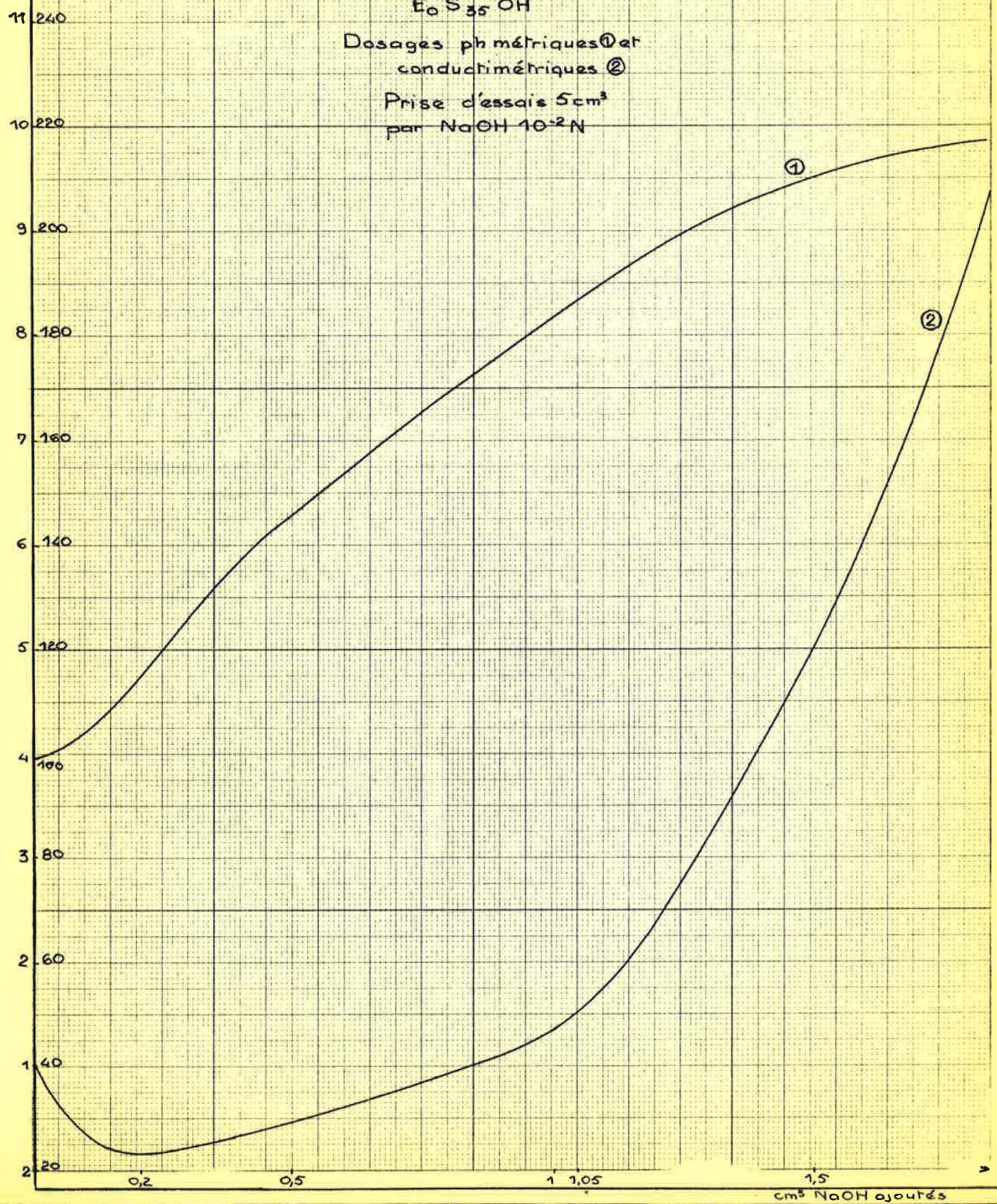


Particules remises en solution
2,5 g/L

$E_0 S_{35} OH$

Dosages phométriques ① et
conductimétriques ②

Prise d'essai 5 cm³
par NaOH 10⁻² N



CONCLUSION

CONCLUSION

5. 1. STRUCTURE DU NOIR ELFO

Le noir ELFO est formé de grains ayant un diamètre moyen de 220 angströms et contenant un grand nombre de "cristallites" orientés au hasard : chaque cristallite est constitué d'un empilement de 4 ou 5 feuillets pseudographitiques, c'est-à-dire en réalité de 4 ou 5 molécules planes d'hydrocarbures aromatiques à noyaux condensés, distantes de 3,64 angströms, ceci étant prouvé par les mesures aux rayons X et par la conductivité électrique qui confirme bien la présence d'électrons π délocalisés à l'intérieur de chaque cristallite, les feuillets pseudographitiques sont parallèles les uns aux autres, mais désorientés, car les RX ne décèlent aucune famille de plans réticulaires autre que celle que constituent les feuillets pseudographitiques eux-mêmes.

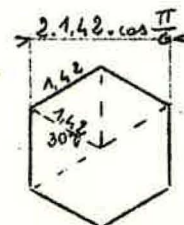
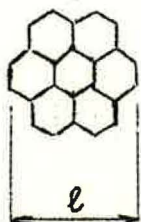
Il reste à évaluer la dimension moyenne des cristallites dans le plan des feuillets pseudographitiques. Cela serait sans doute possible en étudiant le deuxième maximum du diagramme de diffraction X par la formule de WIERL-DEBYE, mais un simple raisonnement chimique donne déjà une limite supérieure. Nous avons vu en effet au § 3.5 que le rapport C/H était de l'ordre de 10 en Nombre d'atomes; là encore pour que cette proportion soit possible il faut admettre un enchainement bidimensionnel des noyaux aromatiques qui conduit à l'édification de molécules planes d'hydrocarbures à noyaux condensés. Admettons que ces molécules ne soient pas allongées selon une direction préférentielle et désignons par n le nombre de "couronnes" entourant un hexagone central. Il est facile d'établir par recurrence les formules suivantes :

$$C/H = n + 1$$

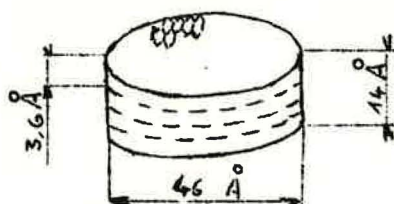
$$N = 1 + 3n(n + 1)$$

$$l = (2n + 1) \cdot 2 \cdot 1,42 \cos \frac{\pi}{6}$$

En appelant N le nombre de cycles accolés et l le diamètre en angströms de la molécule pseudographitique



Le rapport expérimental $C/H = 10$ pour le noir ELFO conduit aux nombres $n = 9$ d'où $N = 271$ et $l = 46 \text{ \AA}$. A première vue les "cristallites" se présenteraient donc sous la forme de cylindres aplatis constitués par l'empilement aléatoire de 4 ou 5 molécules planes d'hydrocarbures aromatiques à noyaux condensés, d'un diamètre voisin de 46 angströms et d'une hauteur voisine de 14 angströms. Naturellement il ne s'agit que de dimensions moyennes et rien n'oblige les molécules d'une même cristallite à avoir le même diamètre



D'autre part les raisonnements classiques de mécanique ondulatoire montrent que l'énergie de résonance croît plus rapidement que le nombre de cycles. Dans le cas présent le feuillet est suffisamment vaste pour engendrer une énergie de résonance assez grande et expliquer la présence de valences libres signalées par de nombreux auteurs et vraisemblablement responsables de l'influence du noir de carbone sur les propriétés du caoutchouc. Ce fait permet de penser que la largeur l donnée ci-dessus pour la molécule d'hydrocarbure à noyaux condensés est une limite supérieure des dimensions réelles.

5. 2 INFLUENCE DE L'OZONISATION

En définitive l'ozonisation a très peu modifié la dimension moyenne D_m des particules, une légère attaque s'est cependant produite mais qui n'a altéré en rien la structure interne des particules c'est-à-dire la dimension et l'organisation des cristallites (§ 2-6 § 3-5). Par contre l'acidité totale du noir oxydé en milieu aqueux a considérablement augmenté.

Alors qu'elles décantaient immédiatement avant traitement les particules restent ensuite en solution colloïdale parfaitement stable sans que le temps amène une précipitation quelconque (certains sols sont actuellement en observation depuis une année.)

La détermination de l'acidité totale précise d'autre part nettement que la partie supérieure "H" est plus acide et beaucoup plus stable que la partie inférieure "F" (les définitions des parties H et F ayant été données au § 1.2.) finalement le taux de décantation mesure la quantité de noir insuffisamment oxydé ; il est fonction décroissante de la durée d'ozonisation comme on peut le vérifier à partir des valeurs données dans le tableau suivant (toutes les solutions contenaient au départ 7,5 g de noir dans 750 cm³ d'eau)

référence	Temps d'ozonisation	Quantité d'ozone ayant traversée le réacteur	Taux de décantation τ
EoS ₄₁ 0	5 H	13,1 g	29 %
EoS ₄₂ 0	4 H	11,2 g	34 %
EoS ₄₃ 0	3 H	8,3 g	38 %
EoS ₄₄ 0	2 H	5,6 g	64 %
EoS ₄₅ 0	1 H	2,8 g	85 %

On peut se demander dans quel ordre les particules de noir sont attaquées par l'agent oxydant. Il semble que les particules attaquées soient "choisies" par l'ozone de façon aléatoire : les plus fines donc celles qui présentent la plus grande surface spécifique sont oxydées les premières c'est bien ce que nous a confirmé l'étude granulométrique. Il devrait en être de même pour les petits cristallites qui ont une énergie réticulaire plus faible et par conséquent une inertie chimique moins marquée, mais il est peu probable que les cristallites se trouvent rassemblées par espèces dans certains granules et ce facteur a peu de chances de jouer un rôle sensible. C'est pourquoi la diffraction aux rayons X ne nous a pas montré de différence dans la dimension des cristallites entre le "haut" et le "fond"

En conclusion nous pouvons affirmer qu'une oxydation par l'ozone en milieu aqueux rend le noir de carbone hydrophile par fixation de groupes superficiels COOH sans modifier sensiblement la granulométrie ni la structure interne aux rayons X.



